

dc_873_14

**ANALITIKAI MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE
NEHEZEN MÉRHETŐ RADIOIZOTÓPOK MEGHATÁROZÁSÁRA**

Doktori dolgozat

Vajda Nóra

Budapest

2014.

*„rátalált a kémia mögött rejtőzködő fizikára,
ahogy a tisztán kiemelkedő kristályt pillantja meg az ember
a sziklák történelmi zűrzavarában”*

(Richard Rhodes Robert Oppenheimerről)

Tartalom

1. Bevezetés	5
2. Módszer fejlesztése radiostroncium meghatározására	13
2.1. Irodalmi áttekintés.....	13
2.2. A radiokémiai elválasztási eljárás fejlesztése	16
2.3. Alkalmazási területek	22
2.4. Tézispont a radiostroncium meghatározásáról.....	25
Irodalmi hivatkozások a 2. fejezethez.....	26
3. Módszer fejlesztése ^{210}Pb és ^{210}Po együttes meghatározására.....	28
3.1. Irodalmi áttekintés.....	28
3.2. A radiokémiai elválasztási eljárás fejlesztése	29
3.3. Alkalmazási területek	33
3.4. Tézispont.....	37
Irodalmi hivatkozások a 3. fejezethez.....	38
4. Módszerek fejlesztése aktinidák (Th, U, Np, Pu, Am, Cm) együttes meghatározására....	39
4.1. Irodalmi áttekintés.....	40
4.2. Aktinidák elválasztási eljárásainak fejlesztése UTEVA gyanta használatával.....	49
4.2.1. Módszer a Pu, U és Th elválasztására UTEVA gyanta használatával	50
4.2.2. Az UTEVA gyantán végzett elválasztás kiterjesztése a Np meghatározására	53
4.2.3. Az UTEVA gyantán végzett elválasztás kiterjesztése a ^{93}Zr meghatározására	57
4.2.4. Alkalmazási példák az aktinidák és a ^{93}Zr meghatározására UTEVA gyantán végzett EK elválasztással.....	58
4.2.5. Tézispont	64
4.3. Aktinidák elválasztási eljárásainak fejlesztése TRU gyanta használatával.....	65
4.3.1. Az Am (Cm) elválasztása extrakciós kromatográfiával TRU gyantán.....	65
4.3.2. Az aktinidák elválasztása extrakciós kromatográfiával TRU gyantán	67
4.3.3. Alkalmazási példák aktinidák elválasztására TRU gyanta használatával	81
és meghatározására α -spektrometriával és/vagy ICP-MS mérés technikával	81
4.3.4. Tézispont.....	86
Irodalmi hivatkozások a 4. fejezethez.....	87
5. Módszer fejlesztése ^{135}Cs meghatározására.....	90
5.1. Irodalmi összefoglalás.....	90

5.2. A módszer fejlesztése	91
5.2.1. ^{135}Cs mennyiségének meghatározása ICP-MS mérések alapján	94
5.2.2. ^{135}Cs mennyiségének meghatározása k_0 -NAA mérések alapján	95
5.3. Alkalmazási példák	100
5.4. Tézispont.....	101
Irodalom az 5. fejezethez	102
6. Módszerfejlesztés egyéb nehezen mérhető radioizotópok meghatározására	103
6.1. Összetett eljárás ^{129}I és a ^{99}Tc meghatározására	103
6.2. Összetett eljárás ^{94}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$ és ^{125}Sb meghatározására	106
6.3. Összetett eljárás ^{55}Fe , ^{59}Ni és ^{63}Ni meghatározására.....	109
Irodalomjegyzés a 6. fejezethez.....	113
7. Összefoglalás	114

1. Bevezetés

Nehezen mérhető izotópok, előfordulásuk, jelentőségük:

A hosszú felezési idejű radioizotópok között nagy számban fordulnak elő olyan nuklidok, amelyeket a szakirodalom „nehezen mérhetőnek” nevez, mert nem vagy csak kis gyakorisággal bocsátanak ki könnyen detektálható γ -sugárzást, vagyis olyan γ -fotonokat, amelyek energiája a néhányszor tíz keV és a 2-3 MeV energiatartományba esik. Ezek az izotópok gyakran tiszta α - vagy β -bomlók illetve bomlásukat csak lágy γ -sugárzás kíséri. A több évtizede folyó kutatásaimnak a tárgyat képező izotópok felezési ideje a fél-egy év és a néhány milliárd éves igen széles időtartamra esik. Ide tartoznak a természetes eredetű és összetételű urán, tórium, polónium izotópok, az atomreaktorok és atombombák hasadóanyagaként szolgáló urán és plutónium izotópok, a belőlük keletkező transzurán izotópok (Np, Am, Cm), valamint több hasadási (Cs, Sr, I, Tc, Sb) és aktiválási termék (Fe, Ni, Zr, Nb). A vizsgált hosszú felezési idejű radioizotópokat soroltam fel az 1.1. táblázatban.

1.1. táblázat: A vizsgált hosszú felezési idejű radioizotópok főbb nukleáris paramétereit és előfordulásuk

Izotóp	Felezési idő	Bomlási mód	Fajlagos aktivitás Bq/g	Előfordulás/alkalmazási terület
⁸⁹ Sr	0.137 év	β^-	1.08E+15	NL
²¹⁰ Po	0.379 év	α	1.66E+14	TR, Kor
²⁴² Cm	0.446 év	α	1.22E+14	NL
²²⁸ Th	1.91 év	α	3.02E+13	TR
⁵⁵ Fe	2.73 év	EC	8.78E+13	NL, OA
⁶⁰ Co*	5.27 év	β^-	4.17E+13	NL, RH
²⁴¹ Pu	14.4 év	β^-	3.81E+12	KE, NL
^{93m} Nb	16.1 év	IT	8.79E+12	NL, RH
²⁴⁴ Cm	18.1 év	α	2.99E+12	NL, RH
²¹⁰ Pb	22.3 év	β^-	2.82E+12	KE, Kor
²⁴³ Cm	28.5 év	α	1.9E+12	NL
⁹⁰ Sr	29.1 év	β^-	5.04E+12	KE, NL, RH, OA
¹³⁷ Cs*	30.2 év	β^-	3.19E+12	KE, NL, RH
²³² U	71.8 év	α	7.92E+11	Nyomjelző
²³⁸ Pu	87.7 év	α	6.32E+11	NL, RH
⁶³ Ni	100 év	β^-	2.09E+12	NL, RH
²⁰⁹ Po	102 év	α	6.19E+11	Nyomjelző
²⁴¹ Am	432 év	α	1.27E+11	KE, NL, RH
²⁴⁰ Pu	6563 év	α	8.37E+09	KE, NL, RH

* γ -sugárzó referencia izotóp

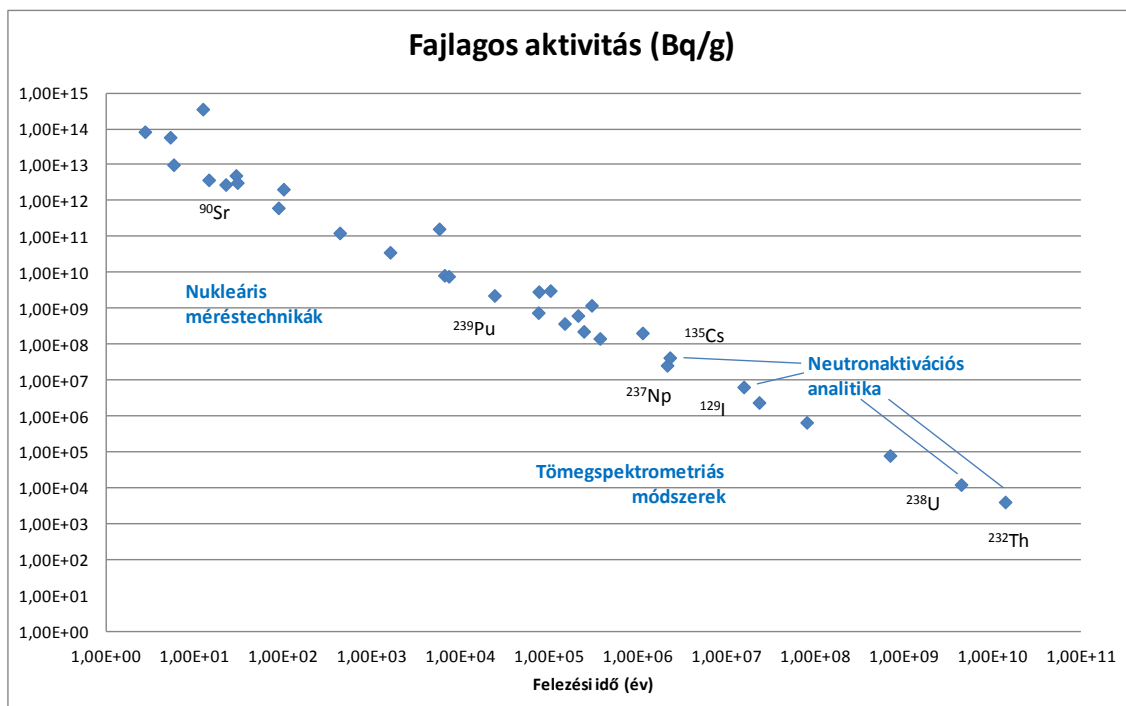
Izotóp	Felezési idő	Bomlási mód	Fajlagos aktivitás Bq/g	Előfordulás/alkalmazási terület
²²⁹ Th	7340 év	α	7.85E+09	Nyomjelző
²⁴³ Am	7370 év	α	7.36E+09	Nyomjelző
⁹⁴ Nb	20300 év	β^-	6.91E+09	NL, RH
²³⁹ Pu	24110 év	α	2.29E+09	KE, NL, RH
²³⁰ Th	75380 év	α	7.61E+08	TR, Kor
⁵⁹ Ni	76400 év	EC, β^+	2.93E+09	NL, RH
²³³ U	0.149 10^6 év	α	3.79E+08	Nyomjelző
⁹⁹ Tc	0.211 10^6 év	β^-	6.31E+08	KE, NL, RH
²³⁴ U	0.246 10^6 év	α	2.3E+08	TR, NL, RH, Kor
²⁴² Pu	0.373 10^6 év	α	1.46E+08	KE, NL, RH
⁹³ Zr	1.53 10^6 év	β^-	9.27E+07	NL, RH
²³⁷ Np	2.14 10^6 év	α	2.60E+07	KE, NL, RH
¹³⁵ Cs	2.30 10^6 év	β^-	4.25E+07	NL, RH
¹²⁹ I	15.7 10^6 év	β^-	6.51E+06	KE, NL, RH
²³⁶ U	23.4 10^6 év	α	2.39E+06	NL, RH
²³⁵ U	704 10^6 év	α	7.97E+04	TR, NL, RH
²³⁸ U	4468 10^6 év	α	1.24E+04	TR, NL, RH
²³² Th	14050 10^6 év	α	4.05E+03	TR, NL

KE=környezet ellenőrzés TR=természetes radioaktivitás OA=orvosi alkalmazás
NL=nukleáris létesítmény RH=radioaktív hulladék Kor=kormérés

A hosszú felezési idejű izotópok a nukleáris létesítmények, az atomreaktorok, a radioaktív hulladéktárolók, a reprocesszáló üzemek radioaktivitásának és az ott dolgozók dózisének, valamint a létesítmények normál üzemi és baleseti kibocsátásai révén a környezetszennyezésnek és a lakosság dózisének meghatározó komponensei hosszú időtávlatban. A vizsgált radioizotópok főbb előfordulási helyét, alkalmazási területét röviden az 1.1. táblázat utolsó oszlopában mutatom be. A nukleáris iparban, a gyógyászatban, a környezetvédelemben, a kutatás-fejlesztésben betöltött szerepük miatt fontos, hogy megfelelő pontosságú és érzékenységű analitikai módszerek álljanak rendelkezésre az egyes radioizotópok meghatározására.

Nukleáris és tömegspektrometriás mérés technikák:

A nukleáris mérés technikák a radioaktív izotóp által kibocsátott „részecskék” vagy fotonok közvetlen detektálásán alapulnak, és többnyire a radioaktív izotópok nagy érzékenységű meghatározásának az alapját képezik. Minél hosszabb egy nuklid felezési ideje, annál kisebb a fajlagos aktivitása, azaz a nuklid tömeg egységére vonatkoztatott aktivitása. Az 1. táblázat és az 1.1. ábra jól szemlélteti a fajlagos aktivitás csökkenését (vagyis a fajlagos tömeg növekedését) a felezési idő növekedésével. Mindezek miatt a nagyon hosszú felezési idejű nuklidok detektálása nukleáris mérés technikákkal általában nehéz. Utóbbiak meghatározására a rohamosan fejlődő tömegspektrometriás módszerek alkalmasabbak, melyekben közvetlenül a radioizotóp tömegét detektálják mágneses eltérítés után. A hosszú felezési idejű, viszonylag nagy fajlagos tömegű radionuklidok egy része neutronokkal besugározva rövid felezési idejű nuklidokká alakítható (transzmútálható) és aktivációs analitikai módszerrel is meghatározható, ebbe a csoportba tartozik a ^{238}U , a ^{232}Th , a ^{135}Cs és a ^{129}I .



1.1.ábra: Hosszú felezési idejű radioizotópok fajlagos aktivitása a felezési idő függvényében

A nukleáris (radiometriás) mérés technikák közé tartozó α -, β^- -, γ - és röntgen-spektrometria és maga az aktivációs analízis, mely általánosan elterjedten γ -spektrometriás detektálást alkalmaz, különböző szelektivitással és érzékenységgel képes a sugárzások mérésére, az izotópok minőségi és mennyiségi meghatározására.

Az emittált α -sugárzás általában jó hatásfokkal (tipikusan 2-30 %), nagy érzékenységgel (kb. 0.1 mBq/minta) és energia-szelektíven detektálható α -spektrométerekkel, de az α -bomló izotópokat vékony preparátumban kell koncentrálni ahhoz, hogy rövid hatótávolságuk mellett az α -sugárzás bejusson a detektor (félvezető vagy gázionizációs) érzékeny térfogatába. Az α -sugárzás közel 100 %-os hatásfokkal detektálható folyadékszintillációs berendezésben, melyben azonban az érzékenység kisebb a jellegzetesen magas háttér miatt (kb. 10 mBq) és a gyenge energia-felbontás következtében az α -bomló izotópokat (elemeket) egymástól és a minta egyéb radioaktív komponenseitől is célszerű előzetesen elválasztani.

A β^- -bomlás folytonos energia-eloszlása nem vagy csak korlátozott mértékben teszi lehetővé az egyes β^- -bomló izotópok spektrometriás megkülönböztetését. Ezért ebben az esetben is szükség van az előzetes kémiai elválasztásra, ami biztosítja a β^- -bomló izotópok (elemek) és a mátrix komponensek elválasztását megfelelően vékony preparátum készítéséhez különböző β -detektorok (szilárd szintillátorok, gázionizációs vagy félvezető detektorok) használatakor. A β^- -sugárzás korlátozott energiafelbontás mellett jó hatásfokkal detektálható folyadékszintillátorokkal (csak a lágy β -sugárzás esetében csökken a hatásfok 100 % alá), a módszer érzékenysége a szintillációs technika nagy háttére miatt azonban kisebb (tipikusan 10-100 mBq) mint az α -spektrometriaé. Folyadékszintillációs technika alkalmazásakor az egyéb radioaktív összetevőkön kívül a minta mátrix komponenseit azért kell eltávolítani, hogy biztosítsuk a megfelelő oldhatóságot és csökkentjük a quench hatást (kioltás). A β^+ -bomlásban pozitronok lépnek ki az atommagból, melyek elektronokkal kölcsönhatva 511 keV-es annihilációs fotonok kibocsátása közben megsemmisülnek. Az annihilációs sugárzás ugyan jól detektálható γ -detektorokkal (pl. NaI(Tl) szintillátorral, Ge félvezetővel), de a különböző β^+ -bomló izotópok megkülönböztetésében szintén az előzetes kémiai feldolgozás segíthet. Az elektronbefogó nuklidok a belső atomi elektronhéj stabilizálódásakor kibocsátott röntgen fotonok révén detektálhatók félvezető detektorokkal (Si(Li) vagy planár Ge) energia-szelektíven, de az önabszorpció csökkentésében ilyenkor is jelentős szerepe van az előzetes kémiai feldolgozásnak.

A γ -sugárzást emittáló izotópok esetében akkor van szükség előzetes kémiai feldolgozásra, ha az analitot (elemzendő nuklidot) a módszer érzékenységének növelése céljából koncentrálni kívánjuk. A Ge félvezető detektoros γ -spektrométerek érzékenysége széles tartományban változik a detektor paraméterei, a γ -sugárzás energiája és gyakorisága, valamint a minta és a háttér „izotópösszetétele” függvényében, de laboratóriumi mérőrendszereknél 0.1-1 Bq-nél általában nem nagyobb. A kémiai elválasztás különösen fontos a lágy γ -sugárzó izotópok (<100 keV) esetében az önabszorpció és az abszorpció csökkentése érdekében.

A hosszú felezési idejű radioizotópok detektálására alkalmasak a tömegspektrometriás módszerek, ezek közül egyre szélesebb körben használják a nagy felbontású induktív csatolású plazma gerjesztéses tömegspektrométert (ICP-MS illetve ICP-SF-MS). A korszerű

kettős fókuszálású berendezésekkel elméletileg femtogramnyi anyagmennyiségek illetve fg/g-nyi koncentrációk (kb. 10^{-15} g/mL) is mérhetőek. 1000 éves felezési idejű izotóp esetében 1 fg tömeg (1 mL mintában) kb. 0,1 mBq-nek, míg egy 1000000 éves izotóp esetében 0,1 μ Bq-nek felel meg. Az ICP-MS módszer detektálási határa 1000 éves felezési idejű izotópnál összevethető, az ennél hosszabb felezési idejű nuklidoknál pedig kisebb mint ami az α -spektrometriával elérhető érték. Az ICP-MS mérés technika érzékenységét és pontosságát számos zavaró hatás befolyásolja, mint például az izobár atomok és a poliatomos molekulaionok interferenciája valamint a szomszédos tömegszámú elemek „áthallása” (az ún. abundance sensitivity). Ezek kiküszöbölése leghatékonyabban radiokémiai elválasztással lehetséges, így el kell választani a tömegspektrometriás mérés előtt pl. a stabil izobár ^{135}Ba -t a ^{135}Cs -től, a ^{238}U izotópot a ^{237}Np -től. Mindezen felül el kell választani a minta mátrixot az analittól, hogy az ICP-MS berendezésbe beporlasztandó minta sótartalma a megengedett kb. 0.1%-os szintre csökkenjen anélkül, hogy a mintát fölöslegesen hígítani kelljen.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a nehezen mérhető izotópok elemzéséhez gyakorlatilag minden esetben a minták előzetes kémiai feldolgozására van szükség, amelyet az adott mérés technika követelményeinek és a megkívánt érzékenységnek megfelelően célszerű kialakítani. Az analit koncentrációja minden fajta izotóp esetében fontos, ha a meghatározás érzékenységét növelni kívánjuk.

Radiokémiai elválasztási eljárások:

Az ezerkilencszáznyolcvanas években, amikor kutatómunkámat kezdtem, már közel negyven év telt el az első atombombák felrobbantása óta, mintegy harminc éve üzemeltek nukleáris reaktorok a világon, már húsz éve a világ jelentős részén befejezték a légköri atom- és hidrogénbomba robbantási kísérleteket. Rengeteg tapasztalat halmozódott fel a nukleáris kémiai technológiában a hasadóanyagok kinyerése, dúsítása és a kiégett üzemanyag reprocessálása, és természetesen a technológia szempontjából fontosabb radioizotópok elemzésére terén is. Már ismert volt a félvezetők alkalmazásán alapuló nukleáris spektrometria, de még nagyon kevés helyen álltak kellő számban rendelkezésre nagy felbontású γ -spektrométerek. A Budapesti Műszaki Egyetemen pl. 1986-ban, a csernobili katasztrófa idején egyetlen γ -spektrométer volt a Tanreaktorban. A spektrometriás eszközök hiánya, majd később a korlátozott hozzáférés miatt világszerte bonyolult és szelektív radiokémiai eljárásokat fejlesztettek, és az elválasztott izotópokat (elemeket) egyszerű nukleáris számlálóberendezésekkel határozták meg. Az analitikában azokat az eljárásokat használták, amelyek a nukleáris iparban is beváltak, csapadékos, oldószeres extrakciós elválasztásokat, melyek általában nem voltak különösebben szelektívek, de a műveleti lépések ismétlésével megfelelő tisztaságot értek el az analitra vonatkozóan. Így pl. a ^{90}Sr kimutatásához csapadékos elválasztások sorozatát hajtották végre (lásd később a 2. fejezetben), a Pu izotópok elemzéséhez a PUREX technológiából ismert tri-butil-foszfátot (TBP) használták vagy a már régóta ismert kation- és anioncserélő gyantákat alkalmazták.

A korszerű nukleáris spektrométerek elterjedése következtében sokan gondolták, hogy a kémiai elválasztások legalább részben feleslegessé válnak. Ez a jóslat azonban csak a jól

mérhető γ -sugárzó izotópok esetében vált be. A nehezen mérhető nuklidok elemzéséhez a radiokémiai feldolgozás nélkülözhetetlen. A korszerű elválasztástechnika alapja a nagy megoszlási hányadost és nagy szelektivitást biztosító reagensek alkalmazása, melyek szintézisével és tulajdonságainak jellemzésével a világ legnagyobb kutatóintézeteiben foglalkoznak elsősorban a nukleáris kémiai ipar igényeinek kielégítése céljából. A radioanalitikában általában az új reagensek alkalmazására dolgoznak ki eljárásokat. Az urán és transzurán analitikában áttörést jelentett E. P. Horwitz és munkatársainak a 90-es években az Argonne National Laboratory-ban végzett munkássága, amelynek révén több szelektív exktrahálószerrel vittek fel inert hordozóra és meghatározták az így előállított extrakciós kromatográfiás (EK) gyanták elválasztási tulajdonságait. Így állították elő a Sr gyanta, az UTEVA, a TEVA, a TRU gyanta néven forgalmazott stronciumra, uránra, négyértékű aktinidákra ill. transzurán izotópokra szelektív extrakciós kromatográfiás anyagokat és számos egyéb gyantát. Az elválasztások hatékonyságát az új molekulák nagyobb szelektivitása és a kromatográfiás technika együtt biztosítja. Az elmúlt két és fél évtized radioanalitikai fejlesztéseit az új elválasztási és elemzési eljárások fejlesztése jellemzi a fentiekhez hasonló szelektív reagensek alkalmazásával, valamint a vizsgált izotópok körének fokozatosan bővülésével. Ebbe az analitikai fejlesztési munkába igyekeztem bekapcsolódni a 90-es évek elejétől.

Célkitűzés:

Munkám célja korszerű analitikai módszerek kidolgozása az 1. táblázatban felsorolt nehezen mérhető radioizotópok érzékeny és pontos meghatározására. A radiokémiai eljárásokkal szemben alapvető követelmény volt, hogy

- viszonylag egyszerűek legyenek,
- kevés anyagot (reagenst) használjanak, így olcsók legyenek,
- viszonylag rövid idő alatt végrehajthatóak legyenek, különösen azokban az esetekben, ha a módszert vészhelyzetben kívánjuk alkalmazni,
- összetett eljárások révén több izotóp, izotópcsoport egyidejűleg legyen elemezhető,
- a módszerek különböző minta típusokra is alkalmazhatóak legyenek,
- a pontosság érdekében minden mintában önállóan határozzuk meg a kémiai kitermelést nyomjelzők és/vagy hordozók segítségével, és a módszereket validáljuk,
- a megkívánt érzékenységet minta típusonként különböző minta mennyiséggel és megfelelően megválasztott detektálási módszerrel biztosítsuk.

A leggyakrabban vizsgált minták radioaktív hulladékok, reaktor hűtővíz, környezeti minták (talaj, üledék, növények).

Témavázlat:

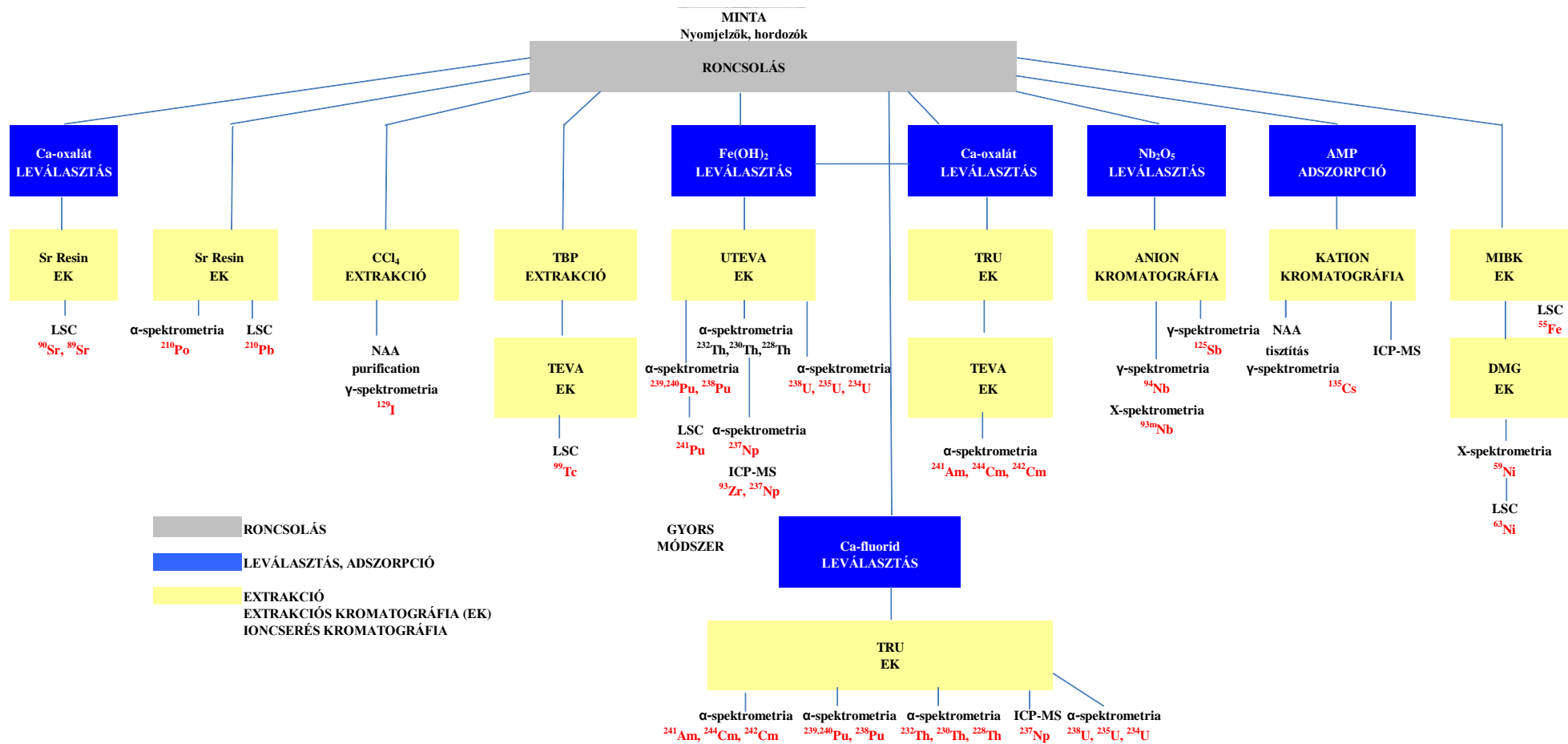
A kidolgozott módszereket az 1.2. ábrán bemutatott folyamatábra alapján foglalom össze.

A módszerek radiokémiai feldolgozásból és ehhez illesztett megfelelően érzékeny mérés technikából állnak. A mintákhoz a feldolgozás megkezdése előtt nyomjelző izotópo(ka)t és/vagy hordozó(ka)t adunk ismert mennyiségben. A mintákat feltárjuk (a 2. ábrán szürke színnel jelölve) a szerves komponensek elvoncsolása és eltávolítása érdekében, hogy a meghatározandó elem ne képezzen szerves komplexeket, és a feltárási maradékot oldatba visszük. Az analito(ka)t gyakran valamilyen csoport-elválasztási eljárással, leggyakrabban csapadékos leválasztással illetve együtt-leválasztással koncentrálnak (kék színnel jelölve). Ezt követi az analit (elem) szelektív kémiai elválasztása általában extrakciós kromatográfiával, de néhány esetben oldószeres extrakcióval vagy ioncserés kromatográfiával (sárga színnel jelölve). Végül az elválasztott, esetleg tovább tisztított komponensből mérendő mintát készítünk, végül pedig a meghatározandó nuklido(ka)t és a kitermelés jelző izotópokat/hordozókat a kiválasztott mérés technikával (α -, β -, γ -, röntgen-spektrometria, ICP-MS, atomabszorpciós spektrofotometria) vagy a mérés technikák kombinálásával megmérjük. A kémiai kitermeléssel korrigált eredményt számoljuk.

Radiokémiai módszereket dolgoztunk ki az alábbi radioizotópok meghatározására:

- Radiostroncium meghatározása Sr gyantával EK elválasztással, folyadékszintillációs mérés technikával. Meghatározott izotópok: ^{90}Sr , ^{89}Sr .
- ^{210}Pb és ^{210}Po meghatározása Sr gyantával EK elválasztással, az ^{210}Pb folyadékszintillációs, a ^{210}Po α -spektrometriás mérésével.
- ^{129}I meghatározása CCl_4 -os extrakciót követő neutronaktivációs analízissel a ^{130}I izotóp γ -spektrometriás detektálásával.
- ^{99}Tc meghatározása TBP-s extrakció és TEVA gyantával végzett EK tisztítás után folyadékszintillációs mérés technikával.
- Pu, Th, Np, Zr, U izotópok meghatározása UTEVA gyantán végzett EK elválasztással és a Pu, Th, U frakciókból készített források α -spektrometriás mérésével. A Np - Zr frakciót újabb tisztítás után ICP-MS módszerrel határozzuk meg. Mért izotópok: $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{237}Np , ^{93}Zr . Folyadékszintillációs módszerrel mérhető a Pu forrásban a ^{241}Pu is.
- Am és Cm izotópok meghatározása TRU gyantán végzett EK elválasztással, opcionálisan TEVA gyantán végzett tisztítással és az α -forrás α -spektrometriás mérésével. Mért izotópok: ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm .
- Gyors kombinált módszer Am-Cm, Pu, Th, Np, U izotópok meghatározására TRU gyantán végzett EK elválasztással és a frakciókból készített források α -spektrometriás mérésével. Mért izotópok: ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{237}Np , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U . A módszer teljesítményjellemzőinek javítása ICP-MS mérés technika alkalmazásával.

1.2.ábra: Az analitikai módszerek összefoglaló folyamatábrája



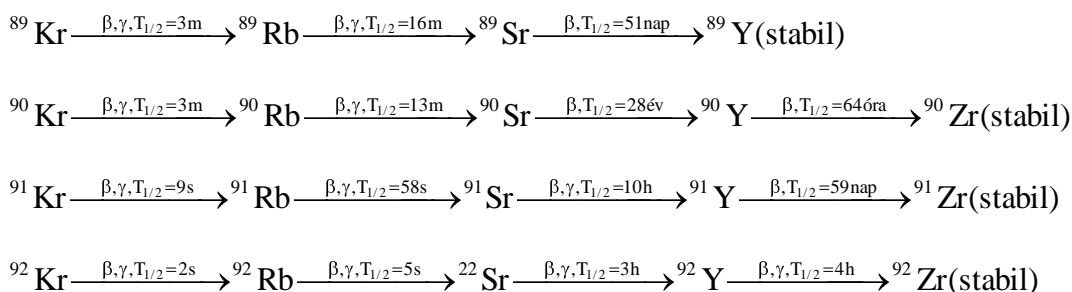
- Nb és Sb izotópok meghatározása anioncserélő gyantán végzett kromatográfiás elválasztással. A ^{94}Nb és az ^{125}Sb izotópokat γ -spektrometriával, a $^{93\text{m}}\text{Nb}$ izotópot röntgen-spektrometriával detektáljuk.
- ^{135}Cs meghatározása ammónium-molibdofoszfáttal és kationcserés kromatográfiával végzett elválasztás után neutronaktivációs analízissel és ICP-MS módszerrel.
- ^{55}Fe meghatározása metil-i-butil-ketonnal végzett EK elválasztás után folyadékszcintillációs mérés technikával, és Ni izotópok elválasztása DMG gyantával végzett EK-val. A ^{59}Ni mérése röntgen-spektrometriával, majd a ^{63}Ni mérése folyadékszcintillációs mérés technikával.

A felsorolt módszerek egymással gyakran összevonhatók és így egyetlen mintából kiindulva több izotóp, izotóp-csoport határozható meg. A ^{129}I és a ^{99}Tc meghatározása egymással kombinálható. A radiostroncium meghatározás az urán és transzurán elemzések mindkét fajtájával egyesíthető. Ugyanakkor nem megoldott az összes felsorolt izotóp meghatározása egyetlen feltárt minta aliquotból.

A dolgozatban az általam legrészletesebben tanulmányozott és a véleményem szerint legnagyobb hatású módszereket mutatom be részletesen, külön fejezetben tárgyalva a radiostroncium (2. fejezet), a ^{210}Pb és a ^{210}Po (3. fejezet), az aktinidák (4. fejezet) és a ^{135}Cs (5. fejezet) elemzését. A 6. fejezetben röviden ismertetem a többi radioizotóp (^{129}I , ^{99}Tc , ^{94}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{125}Sb , ^{59}Ni , ^{63}Ni és ^{55}Fe) meghatározására kidolgozott módszereket. Minden fejezet elején bemutatom az irodalmi háttérrel, megfogalmazom a fejlesztés alapvető célkitűzését, majd leírom a módszerfejlesztés főbb fázisait, felsorolok alkalmazási példákat laboratóriumunk gyakorlatából, végül tézispontban fogalmazom meg a főbb eredményeket. Minden fejezethez olyan irodalomjegyzék tartozik, mely tartalmazza a munkánkat megalapozó legfontosabb ismerteket, valamint saját publikációinkat.

2. Módszer fejlesztése radiostroncium meghatározására

A ^{90}Sr az egyik legveszélyesebb hasadási termék relatíve nagy hasadási hozama (kumulatív hozama ^{235}U termikus neutronokkal való hasadásában 5.88 %), hosszú felezési ideje (28,8 év), viszonylag nagy energiájú tiszta β^- -sugárzása ($\beta_{\text{Max}} = 546 \text{ keV}$), leányelemének, a 64 órás felezési idejű ^{90}Y -nek kemény β^- -sugárzása ($\beta_{\text{Max}} = 2280 \text{ keV}$), valamint a Sr kémiai tulajdonságai miatt. Az alkáli földfémek csoportjába tartozó Sr izotópok a környezetben (talajokban, üledékekben) viszonylag mobilisak, az élő szervezetben a csontokban halmozódnak fel. Mindezek alapján a ^{90}Sr a rendkívül veszélyes izotópok osztályába (I.) tartozik. Maghasadásban más Sr és Y izotópok is keletkeznek, köztük viszonylag hosszabb felezési ideje miatt a ^{89}Sr ($T_{1/2} = 50,6 \text{ nap}$) és az ^{91}Y ($T_{1/2} = 59 \text{ nap}$) fontos, melyek szintén tiszta β^- -bomló izotópok $\beta_{\text{Max}} = 1495 \text{ keV}$ ill. 1545 keV energiával. A fontosabb képződési és bomlási folyamatokat az alábbi séma szemlélteti:



Bár a ^{90}Sr képviseli a legnagyobb veszélyforrást, a felsorolt izotópok együtt kerülnek a környezetbe atomreaktorok balesetében. A rövidebb felezési idejű nuklidok aktivitása a baleset pillanatában nagyságrendekkel haladja meg a ^{90}Sr -ét, majd a radioaktív bomlás és a szekuláris egyensúly beálltáig tartó növekedés következtében néhány év múlva áll csak be az az állapot, amikor a ^{90}Sr - ^{90}Y anya-leányelem pár egyedül lesz jelen a bemutatott teljes bomlási sorokból.

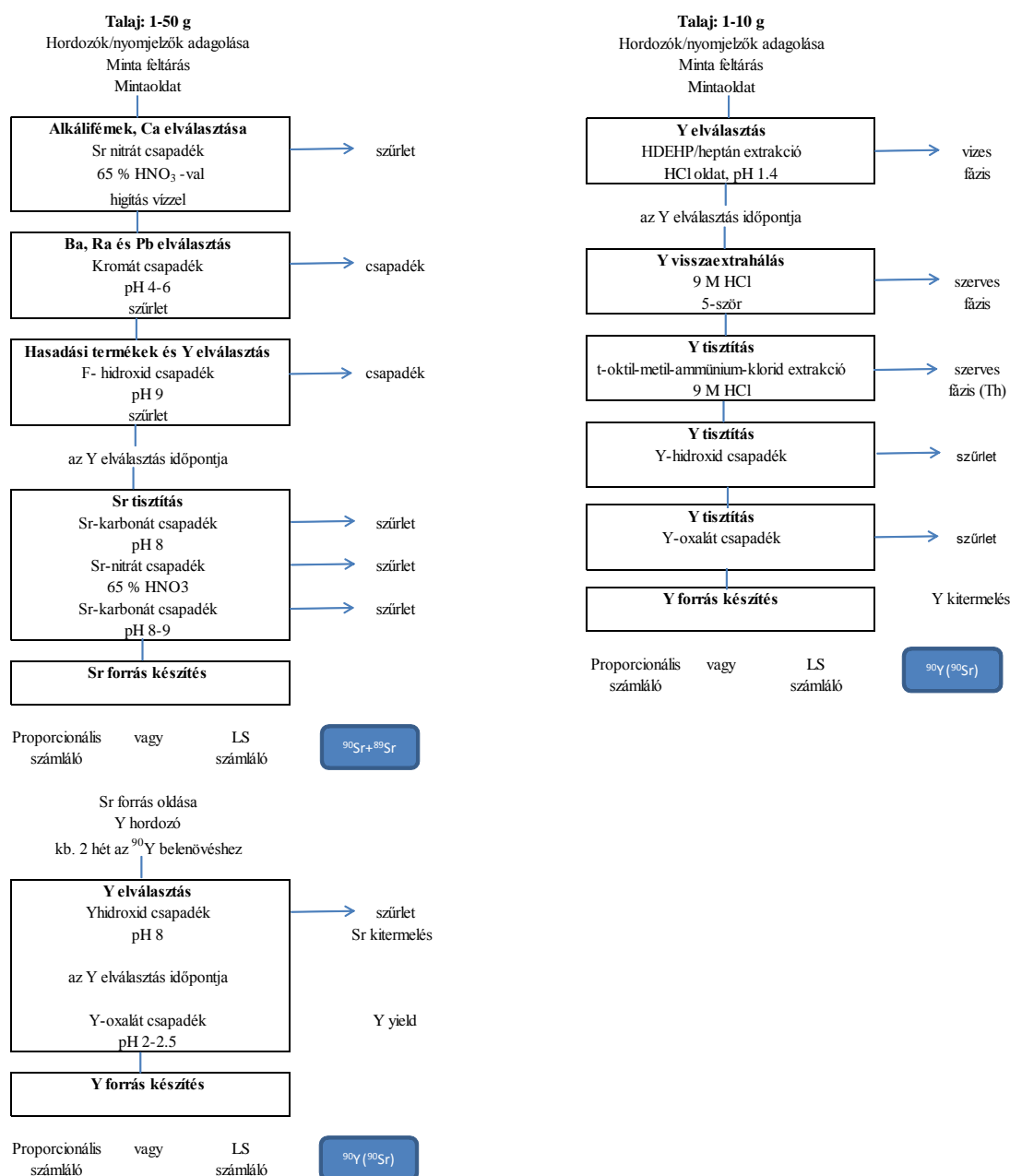
2.1. Irodalmi áttekintés

A radiostroncium izotópok meghatározására alkalmas analitikai módszerek összefoglalásáról szerzőtársammal együtt 2010-ben jelentettünk meg egy összefoglaló tanulmányt¹, melyben részletesen bemutattuk a mérés technikákat és a kémiai feldolgozások főbb típusait. A 90-es években, amikor kutatásaimat kezdtem, a ma ismert módszereknek két típusát használták, melyeket egy-egy folyamatábrával szemléltetek a 2.1. ábrán. Ezeket az eljárásokat ma is használják, az ISO nemzetközi szabványban a ^{90}Sr meghatározására (ISO 18589-2:2009) három módszert ismertetnek, melyből az első kettő az alább bemutatott eljárásokkal azonos.

A hagyományos (A típusú) módszerben a Sr-ot választják el csapadékos elválasztási lépések sorozatában. Ezek egyike sem szelektív a Sr-ra, ezért a lépések kombinálásával és ismétlésével állítható elő megfelelő tisztaságú Sr frakció. A legkritikusabb lépés a kémiailag

hasonló és általában nagy mennyiségben jelen lévő Ca elválasztása a kisebb mennyiségű Sr-tól. A klasszikus módszerben füstölő salétromsavval, a Sr és Ca nitrátok eltérő oldhatósága alapján történik az elválasztás. Ezután kromát csapadékként a Ba, Ra, Pb, hidroxidként az Y választható el. Megfelelő tisztítási lépések után a Sr csapadék β -sugárzását mérve a ^{90}Sr és a ^{89}Sr együttes mennyisége kapható meg, majd 1-2 hetes pihentetés után az Y elválasztását megismételve az ^{90}Y β -sugárzásának mérésével számolhatjuk a minta ^{90}Sr aktivitáskoncentrációját. A módszer bonyolult, munka- és időigényes, ennek ellenére különböző változatait ma is használják elsősorban azért, mert nagy mennyiségű minták (pl. 100-200 g talaj) feldolgozására is alkalmas, megfelelő tapasztalattal pontos eredményt ad.

2.1. ábra: A ^{90}Sr meghatározására használt radiokémiai elválasztások blokkvázlata. A típus: Sr elválasztás csapadékos leválasztások sorozatával, B típus: Sr meghatározás Y szelektív elválasztása alapján (ISO 18589-2:2009 szabvány szerint)



A másik ismert eljárás az Y elválasztásán alapul, mely nagyobb szelektivitással valósítható meg oldószeres extrakcióval, mint a Sr elválasztása csapadékos módszerrel. Az Y jól extrahálható tömény salétromsavból TBP-tal ionasszociációs komplexként, vagy hígabb savból pl. bisz-2-etil-hexil-foszforsavval (HDEHP) kelátként, mint az a 2.1. ábra B módszerében látható. Az Y-tól, visszaextrahálás után, el kell választani a legfőbb zavaró elemet, a Th-ot, ami megoldható anioncserével vagy oldószeres extrakcióval, mint a példában használt tri-oktil-metil-ammonium-kloriddal. Végül az Y-ból készített forrás mérésével az ^{90}Y aktivitása határozható meg, amiből a ^{90}Sr mennyisége számolható. A módszer lényegesen egyszerűbb, mint a klasszikus Sr elválasztási eljárás, hátránya azonban, hogy nem magát a radiostronciumot detektálja. Amennyiben „friss” mintára (vagyis baleseti helyzetben vagy azt követő 1-2 éven belül) alkalmazzák, akkor az Y forrásban a ^{91}Y -ot is detektálják, sőt az utóbbi aktivitást hibásan ^{90}Sr -ként értékelhetik. Ez történt a csernobili baleset után néhány laboratóriumban, ami a ^{90}Sr aktivitás jelentős felülbecslését okozta.

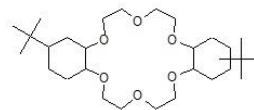
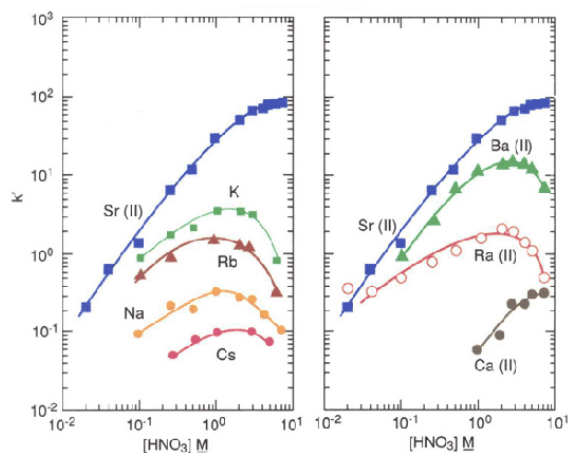
Célkitűzés:

Olyan módszer fejlesztését tűztük ki célul, amellyel a Sr-ot szelektív eljárásban választjuk el a minta egyéb radioaktív (főleg β -sugárzó) izotópjaitól és a mátrix komponensektől, majd β -spektrometriás (LSC) módszerrel határozzuk meg hűtés nélkül a ^{90}Sr aktivitását. Kezdetben a módszert egyensúlyi ^{90}Sr - ^{90}Y meghatározásra szántuk azzal kiegészítve, hogy ismételt méréssel a mintában az esetleg előforduló ^{89}Sr aktivitása is megadható. A módszert környezeti minták elemzésére kívántuk használni.

Előzmények:

1991-ben jelent meg Horwitznak és munkatársainak² a bisz-(t-butil-ciklohexano)-18,6-koronaéterrel bevont inert hordozóról, a később Sr gyantának nevezett EK anyagról szóló korszakalkotó cikke, mely megmutatta, hogy ennek az anyagnak a szelektivitása salétromsavas közegben a Sr-nitrát megkötésére igen nagy, bár a megoszlási hányados még 3-8 M salétromsavban sem haladja meg a 100-at. Az anyagot biológiai, környezeti és nukleáris minták elválasztására ajánlották, de környezeti mintákra, ezen belül a különösen nehezen kezelhető talajmintákra akkor még sikeres alkalmazási eljárás nem született. Az alábbi ábra a Sr gyanta Horwitz és munkatársai által mért megoszlási hányadosait mutatja.

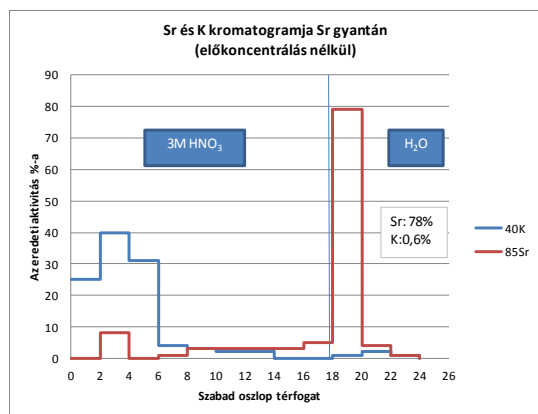
2.2.ábra: Alkáli fém és alkáli földfém ionok megoszlási hányadosa salétromsavas közegben a Sr gyantán Horwitz és munkatársai szerint ². Az ábra mellett a Sr specifikus koronaéter molekulaszervezetének vázlata látható.



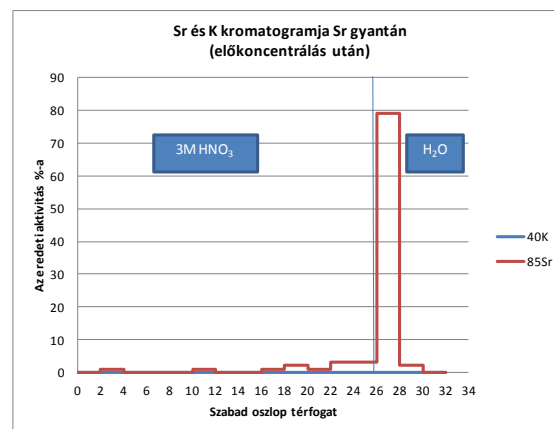
2.2. A radiokémiai elválasztási eljárás fejlesztése

Horwitz munkájából^{2,4} kiindulva és a talajminták nagy alkálifém és alkáli földfém tartalmát figyelembe véve terveztük meg a kísérleteket, melyeknek főbb eredményeit és a részletesen kidolgozott módszert egy 1992-ben megjelent cikkben összegeztük. A 2.2. ábrából látszik, hogy 3-8M salétromsavból lehet a legnagyobb Sr megkötődést elérni, de ilyenkor nem elhanyagolható a K és a Ba megkötődése. Modellkísérletekkel vizsgáltuk a fenti ionok viselkedését és elúciós lehetőségét a Sr gyantaoszlopon.

2.3. ábra: Sr és K kromatogramja Sr gyantaoszlopon 5 g Soil-6 talaj feldolgozásakor



a.) a Sr előkoncentráció nélkül

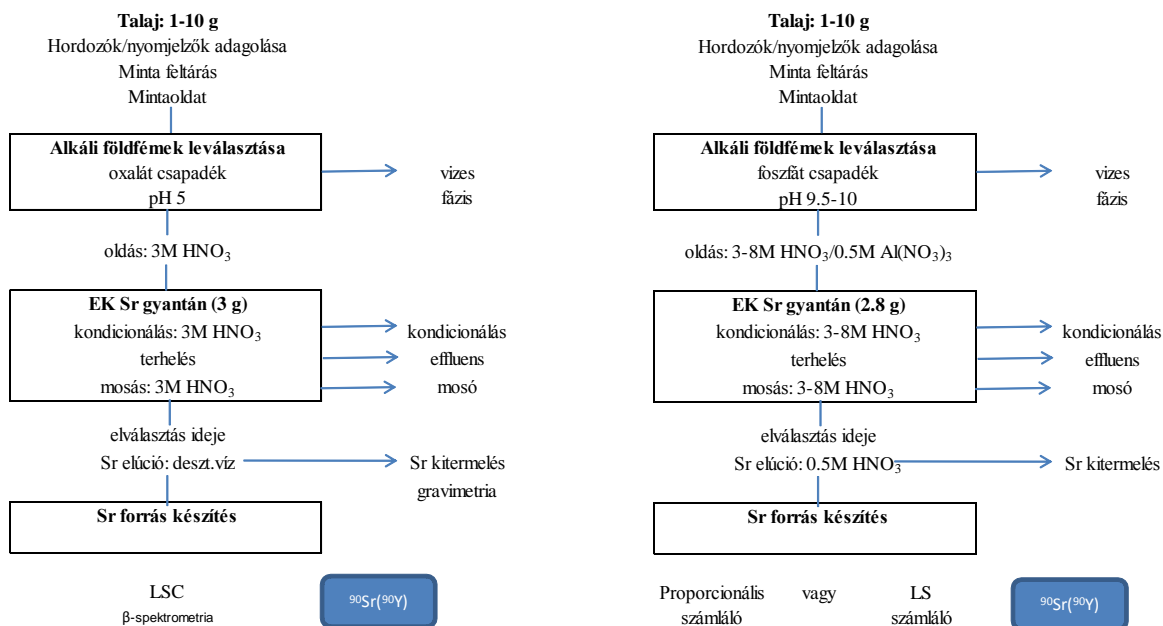


b.) a Sr előkoncentráció után

Megállapítottuk, hogy 5g talajminta (Soil-6 referenciaanyag) feldolgozásakor a K-nak mintegy 0,6%-a szennyezi a Sr frakciót (lásd a 2.3.a. ábrát) és a K-nak a természetes ⁴⁰K aktivitása talajminták esetében nem elhanyagolható mértékű interferenciát jelent a β -spektrometriás (LSC) mérésben. A K mennyiségének csökkentése érdekében a talajminták

elválasztási eljárásába beiktattunk egy előzetes Sr koncentrálni lépést, nevezetesen a Sr leválasztását a többi alkáli földfémmel együtt oxalátos csapadékként pH 5 mellett. Ezzel a lépéssel az alkálifémek, így a K dekontaminációs tényezőjét is megnöveltük, és a környezeti minták több mátrix komponensétől, így pl. az oldható oxalát komplexet képező vastól is, megszabadultunk. Megvizsgáltuk, hogy az immár kétlépéses – oxalát leválasztásból majd EK-ból álló – eljárásban milyen Sr kitermelés érhető el és milyen mértékben tisztítható meg a Sr forrás a főbb zavaró komponensektől. Egyúttal az oszlop elúciós térfogatát (3M salétromsavas mosás) is megnöveltük (lásd az 2.3.b. ábrát), és így sikerült a szennyezők (Ca, Mg, Ba, Fe, Pb, Cd) mennyiségét 1 %-ra vagy annál kisebb értékre csökkenteni, míg a Sr kitermelés 80 % felett maradt. Az optimalizálások alapján a következő egyszerű eljárást sikerült kialakítani (lásd a 2.4.a. ábrán). Az ábrán feltüntettem a 2009-ben kiadott ISO szabvány szerinti C típusú Sr elválasztási eljárást (2.4.b. ábra).

2.4.ábra: Elválasztási eljárások talajminták radiostroncium tartalmának meghatározására



a) Saját módszerünk ²

b.)Az ISO 18589-2:2009 szabvány szerinti C típusú módszer

Eljárásunkban 10 g talajmintából indulhatunk ki. Ekkor felszíni minták esetében már a „természetes” ⁹⁰Sr aktivitásszintek mérhetővé válnak. A mintához 10 mg Sr hordozót adunk. Ez a mennyiség általában 1-2 nagyságrenddel nagyobb a talajok szokásos stabil Sr tartalmánál. A mintát a mérési feladatnak megfelelően kiválasztott eljárásban feltárjuk (teljes savas roncsolással vagy szelektív kioldással), majd a szerves komponensek eltávolítása után a maradékot 100-500 mL 1M HNO₃-ban oldjuk, az oldatot szűrjük. A mintához 10 g oxálsavat adunk és ammóniával a pH-t 5-re állítva leválasztjuk a vegyes oxalát csapadékot, melyet szűrünk és mosunk, majd 30-50 mL 3M HNO₃-val oldjuk. 3 g Sr gyantából 1 cm átmérőjű oszlopot készítünk, melyre formázás után visszük fel a terhelő oldatot. Feljegyezzük az elválasztás idejét, hogy a mérési eredményeket az ⁹⁰Y belenövésével korrigálhassuk. Az

oszlopot 80-100 mL 3M HNO₃-val mossuk, végül a Sr-ot 30 mL desztillált vízzel eluáljuk. A csapadékból oxálsavval lúgos közegben leválasztjuk a Sr-oxalátot (SrC₂O₄·H₂O). A kitermelést gravimetriásan határozzuk meg. A csapadékot 2 mL 1M HNO₃-ban oldjuk és 10 mL szcintillációs koktéllal elegyítve LSC berendezésben 1000 perces mérési idővel vak mintával szemben mérjük.

Megjegyzések:

- Amennyiben a minta a hordozó 1-2%-val összemérhető mennyiségben tartalmaz stabil Sr-ot, akkor a minta és a végső forrás Sr tartalmát független módszerrel (pl. AAS, ICP-OES) kell mérni és a kitermelés számításánál figyelembe kell venni.
- Az oszlop tervezését a gyanta kapacitása és a minta Sr tartalma alapján kell végezni. Eljárásunkban viszonylag nagy Sr gyantaoszlopot (3 g töltettel, mely kb. 50 mg Sr tartalomig ad jó kitermelést) használunk azért, hogy a stabil Sr mennyisége alapján egyszerű gravimetriás kitermelés-mérést tudjuk végezni.
- Megvizsgáltuk, hogy a használt Sr gyanta regenerálható. 100 mL 0,1M EDTA-val a maradék Sr és az oszlopon jól kötődő Pb is eltávolítható. Az oszlop legalább 10 mérésre – kereszt-kontamináció veszélye nélkül - újra felhasználható.
- A méréstechnika kis módosításával, vagyis a minta ismételt folyadékszscintillációs mérésével nem csak a ⁹⁰Sr, hanem a ⁸⁹Sr is meghatározható.

Az általunk alkalmazott módszer lényegesen egyszerűbb és gyorsabb mint a hagyományos csapadékos elválasztások sorozatán alapuló módszerek, mint például az ISO 18589-2:2009 szabvány szerinti A típusú módszer. Az Y elválasztáson alapuló módszerekhez (mint például az ISO 18589-2:2009 szabvány szerint B típus) képest előnye, hogy ⁸⁹Sr és ⁹⁰Sr egymás mellett is meghatározható. A módszer lényegét tekintve nem különbözik az ISO 18589-2:2009 szabvány szerinti C típusú eljárástól, melyben oxalát leválasztás helyett foszfát leválasztást és Al-nitrát kisózószer használatát javasolják (6. ábra b. része). A lényegi azonosság egyértelmű bizonyítéka, hogy a szabvány kidolgozói hivatkoznak a mi munkánkra.

Meg kell jegyezni, hogy a mi eljárásunk és a szabvány szerinti C típusú eljárás sem használható nagy Sr tartalmú (Sr-ot 0,1 g-ot meghaladó mennyiségben tartalmazó) minták feldolgozására.

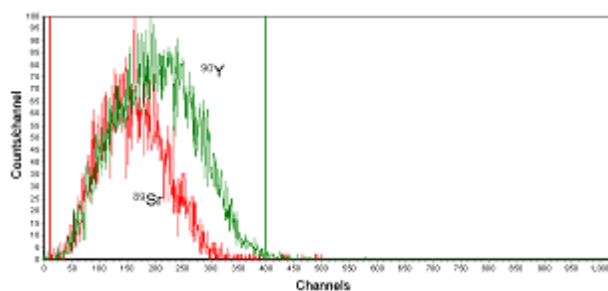
A ⁹⁰Sr meghatározás mérési eredményeinek számítása:

Részletes számítási módszert és ehhez tartozó Excel sémát dolgoztunk ki a ⁹⁰Sr aktivitáskoncentrációjának meghatározására „öreg” minták esetére, melyet a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) kiadványában 2004-ben publikáltunk⁵. A módszer tartalmazza a teljes bizonytalanság számolást a mintegy 35 közvetlen bemenő paraméterből a bizonytalanság terjedés általános törvénye alapján, a számolás menetét konkrét példán mutattuk be.

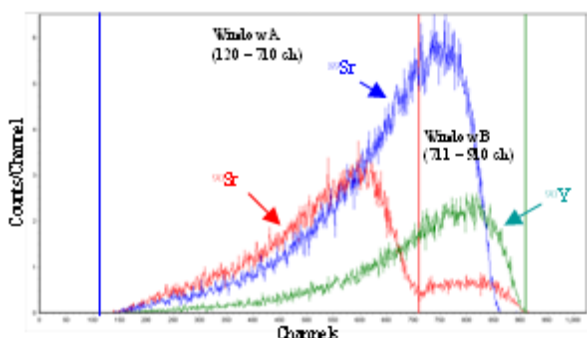
Mérési eredmények értékelése ^{89}Sr és ^{90}Sr egymás melletti meghatározásában:

Később részt vettem annak a gyors módszernek a kidolgozásában, mellyel baleseti helyzetben lehet ^{89}Sr -et és ^{90}Sr -et egymás mellett meghatározni⁶. A módszer szerint a Sr-ot a tejmintából közvetlenül koncentrálják kationcserélő gyantán, majd a Sr-ot extrakciós kromatográfiával választják el Sr gyantán. A Sr forrást az elválasztás után közvetlenül mérik a Cserenkov sugárzást detektálva (ami a ^{89}Sr -ból és az ^{90}Y -től származik), majd a mintát hűtés nélkül mérik foyadékszcintillációs technikával együtt detektálva a ^{89}Sr , a ^{90}Sr és az ^{90}Y közös β -spektrumát. Az egyes izotópok tipikus Cserenkov és LSC spektrumait az alábbi ábrán mutatom be.

2.5.ábra: Sr forrás Cserenkov és LSC spektrumai Quantulus berendezéssel felvéve



a.) Cserenkov spektrum



b.) LSC β -spektrum

Az én közvetlen feladatomban az összetett számítási eljárás kidolgozása volt, mely tartalmazza a spektrum dekonvolúciót, a két ismeretlenes egyenlet-rendszer bizonytalanság és detektálási határ számolását a legújabb ISO szabványok^{7,8} elvei szerint. A számolásokhoz Kragten munkalap módszerét használtam⁹.

A ^{89}Sr és a ^{90}Sr nettó számlálási sebessége a Cserenkov mérésnél (az ábra szerinti 10 – 360 ROI-ban) és az LSC mérésnél a 120-190 ROI-ban az egyes izotópok A aktivitásából és azok ϵ detektálási hatásfokából a kétféle mérésben a következő (1) és (2) egyenletekkel írható fel:

$$N_{t1}^c = \epsilon_c^{Sr89} \cdot A_{t1}^{Sr89} + \epsilon_c^{Sr90} \cdot A_{t1}^{Sr90} + \epsilon_c^{Y90} \cdot A_{t0}^{Sr90} \cdot f_1 \quad (1)$$

$$N_{t2}^s = \epsilon_s^{Sr89} \cdot A_{t2}^{Sr89} + \epsilon_s^{Sr90} \cdot A_{t2}^{Sr90} + \epsilon_s^{Y90} \cdot A_{t0}^{Sr90} \cdot f_2 \quad (2)$$

Egyszerűsítések és a két ismeretlenes egyenlet-rendszer megoldásával a következő kifejezéseket kapjuk a ^{89}Sr és a ^{90}Sr aktuális (A) aktivitására a mintában, amiből a referencia időre a kémiai kitermeléssel korrigált aktivitáskoncentrációk (a) egyszerűen számolhatók.

$$A_{t1}^{Sr90} = \frac{N_{t2}^s \cdot \epsilon_c^{Sr89} - N_{t1}^c \cdot \epsilon_s^{Sr89} \cdot f_3}{y} \quad (3)$$

$$A_{t1}^{Sr89} = \frac{N_{t1}^c (y + \epsilon_c^{Y90} \epsilon_s^{Sr89} f_1 f_3 + \epsilon_c^{Sr90} \epsilon_s^{Sr89} f_3) - N_{t2}^s \cdot (\epsilon_c^{Sr90} \epsilon_c^{Sr89} + \epsilon_c^{Y90} \epsilon_c^{Sr89} f_1)}{\epsilon_c^{Sr89} y} \quad (4)$$

ahol y segédparaméter jelentése:

$$y = \epsilon_c^{Sr89} \epsilon_s^{Sr90} + \epsilon_c^{Sr89} \epsilon_s^{Y90} \cdot f_2 - \epsilon_s^{Sr89} \cdot \epsilon_c^{Sr90} \cdot f_3 - \epsilon_s^{Sr89} \cdot \epsilon_c^{Y90} \cdot f_1 \cdot f_3 \quad (5)$$

A paraméterek pontos jelentését a 2.1. táblázatban foglaltam össze.

A 2.1. táblázatban egy példán bemutatom a Sr izotópok bizonytalanság-számolásának eredményeit a teljes bizonytalanság-számolási leltárral, vagyis a bemenő paraméterek százalékos hozzájárulásával a végeredmény standard bizonytalanságához. A táblázat tartalmazza a detektálási küszöb és a detektálási határ értékeit is mindkét izotópra.

A kidolgozott számítási eljárást használtuk a módszer validálásához, melyben számos laboratórium vett részt. A validált módszer a NAÜ ajánlott eljárása tejminták radi stroncium tartalmának gyors meghatározására⁶.

2.1. táblázat: Aktivitások, aktivitáskoncentrációk és mérési bizonytalanság számolása a radiostroncium izotópok gyors módszerrel történő meghatározásához

Paraméter	Értelmezés	egység	Paraméter értéke	Standard bizonytalanság	Relatív standard bizonytalanság	% -os hozzájárulás a kombinált standard bizonytalansághoz	
			bizonytalanság			⁸⁹ Sr	⁹⁰ Sr
Minta tömege							
V _w	minta nedves tömege	g	33,31	0,00008	2,45E-06		
f _{d/w}	szárazanyag maradék	kg/kg	0,9990	0,000001	1,00E-06	elhanyagolható	elhanyagolható
V	minta száraz tömege	g	33,28	8,81E-05	2,65E-06	elhanyagolható	elhanyagolható
Nukleáris mérés							
N _{Gr1}	bruttó számlálási sebesség 1. méréskor	cpm	4705,9	15,434	3,28E-03		
N _{B1}	háttér Cserenkov méréskor	cpm	7,257	0,925	1,27E-01		
N _{t1} ^c	nettó számlálási sebesség 1. méréskor	cps	78,311	0,258	3,29E-03	15.2	10.1
N _{Gr2}	bruttó számlálási sebesség 2. méréskor	cpm	14061,0	37,757	2,69E-03		
N _{B2}	háttér LSC méréskor	cpm	8,358	0,940	1,12E-01		
N _{t2} ^s	nettó számlálási sebesség 2. méréskor	cps	234,2	0,629	2,69E-03	0.59	7.8
Bomlási korrekció							
t	referencia időpont		2010.07.01 12:00				
t ₀	elválasztás ideje		2010.04.12 9:00				
t ₁	1. mérés kezdete		2010.04.12 22:16				
t ₂	2. mérés kezdete		2010.04.13 12:28				
λ _{Sr89}	⁸⁹ Sr bomlási állandója	1/d	0,0137	1,90E-05	1,39E-03		
λ _{Sr90}	⁹⁰ Sr bomlási állandója	1/d	0,000066	6,82E-08	1,04E-03		
λ _{Y90}	⁹⁰ Y bomlási állandója	1/d	0,260	1,27E-04	4,87E-04		
f ₁	korr. faktor (⁹⁰ Y belenövés elválasztás és 1. mérés közt)		0,134	6,06E-05	4,53E-04	elhanyagolható	elhanyagolható
f ₂	korr. faktor (⁹⁰ Y belenövés elválasztás és 2. mérés közt)		0,257	1,08E-04	4,18E-04	elhanyagolható	elhanyagolható
f ₃	korr.faktor(⁸⁹ Sr bomlás elválasztás és 1. mérés közt)		0,992	1,12E-05	1,12E-05	elhanyagolható	elhanyagolható
f _{Sr89}	korr.faktor(⁸⁹ Sr bomlás elválasztás és 2. mérés közt)		0,336	5,08E-04	1,51E-03	1.9	elhanyagolható
f _{Sr90}	korr.faktor(⁸⁹ Sr bomlás elválasztás és referencia idő közt)		0,995	5,40E-06	5,43E-06	elhanyagolható	elhanyagolható
Detektálási hatások							
ε _c ^{Sr89}	⁸⁹ Sr hatások Cserenkov mérésnél		0,347	0,002	5,76E-03	46	36
ε _c ^{Sr90}	⁹⁰ Sr hatások Cserenkov mérésnél	-	0,017	0,003	1,76E-01	0.4	elhanyagolható
ε _c ^{Y90}	⁹⁰ Y hatások Cserenkov mérésnél	-	0,581	0,005	8,61E-03	0.02	elhanyagolható
ε _s ^{Sr89}	⁸⁹ Sr hatások LSC mérésnél	-	0,972	0,0067	6,89E-03	3.3	44.5
ε _s ^{Sr90}	⁹⁰ Sr hatások LSC mérésnél	-	0,921	0,009	9,77E-03	elhanyagolható	elhanyagolható
ε _s ^{Y90}	⁹⁰ Y hatások LSC mérésnél	-	0,997	0,003	3,01E-03	elhanyagolható	elhanyagolható
Kémiai kitermelés							
m _{car}	hordozó Sr tömege	g	0,0100	1,11E-05	1,11E-03		
C _{Sr0}	Sr koncentráció a mintában	mg/kg	3,760	9,50E-02	2,53E-02		
m _{Sr0}	össz Sr a mintában	g	0,0101	1,15E-05	1,14E-03		
m _{Sr} /m _{SrCO3}	molekulatömegek aránya	-	0,594	0,00E+00	0,00E+00		
m _{SrB}	Sr csapadék bruttó tömege	g	0,049	1,00E-04	2,04E-03		
m _t	tára tömege	g	0,036	1,00E-04	2,77E-03		
m _{Srt}	Sr nettó tömege	g	0,0077	4,85E-05	6,28E-03		
r	kémiai kitermelés	-	0,764	4,87E-03	6,38E-03	32.5	0.2
y	segédparaméter	-	0,317	4,82E-03	1,52E-02	0.1	1.2
Eredmények			220,7				
A _{t1} ^{Sr89}	⁸⁹ Sr aktivitás	Bq	220,7	1,99	9,01E-03		
A _{t1} ^{Sr90}	⁹⁰ Sr aktivitás	Bq	18,18	2,46	1,35E-01		
a _t ^{Sr89}	⁸⁹ Sr aktivitáskoncentráció	Bq kg-1, száraz tömeg	2914	32,4	1,11E-02		
a _t ^{Sr90}	⁹⁰ Sr aktivitáskoncentráció	Bq kg-1, száraz tömeg	711,4	96,2	1,35E-01		
Döntési küszöb							
⁸⁹ Sr	⁸⁹ Sr aktivitáskoncentráció	Bq kg-1, száraz tömeg	5.3				
⁹⁰ Sr	⁹⁰ Sr aktivitáskoncentráció	Bq kg-1, száraz tömeg	146				
Detektálási határ							
⁸⁹ Sr	⁸⁹ Sr aktivitáskoncentráció	Bq kg-1, száraz tömeg	11.2				
⁹⁰ Sr	⁹⁰ Sr aktivitáskoncentráció	Bq kg-1, száraz tömeg	298				

Sárga színnel a bemenő paramétereket, rózsaszínnel a nukleáris állandókat, zölddel a végeredményt jelöltem.

2.3. Alkalmazási területek

Az évek során a ^{90}Sr valamint a ^{90}Sr és a ^{89}Sr együttes meghatározására kidolgozott módszereket számtalan esetben alkalmaztuk, az alábbiakban néhány jellegzetes területet és az azokat bemutató példákat és publikációkat sorolom fel:

1. Standard referenciaanyagok összehasonlító elemzése háromféle ^{90}Sr meghatározási módszerrel¹⁰

A ^{90}Sr meghatározására kidolgozott módszer³ alkalmazhatóságát vizsgáltuk különböző mintatípusokra, talajokon kívül biológiai mintákra, köztük a nagy stabil Sr tartalmú tejre és csont. A kémiai kitermelések minden esetben 50 % felett voltak, és a standard referenciaanyagok mérési eredményei a megadott konfidencia intervallumba estek. Összehasonlításképp és a módszer validálása érdekében megelemeztük a mintákat két másik módszerrel is, az ittrium extrakciós (B típusú, az Y extrahálásához TBP-t használó) és a hagyományos (A típusú, csapadékos Sr elválasztáson alapuló) módszerrel. A módszerek részletes leírása az irodalomban¹⁰ található. A 2.2. táblázatból látható, hogy mindegyik módszerrel pontos eredményt lehet kapni. A hagyományos eljárás lényegesen hosszadalmasabb, mint a másik kettő. A Sr gyantát alkalmazó módszer munka- és időigénye közel azonos az Y extrakciós eljárásával, de közvetlenül a radiostroncium izotópok detektálhatók. Hosszú évekig tartotta magát az a téves nézet, hogy a Sr gyantát alkalmazó módszer drága. A gyanta regenerálására vonatkozó kísérleteink megmutatták, hogy a módszer nem drágább, mint a másik két eljárás.

2.2.táblázat: ^{90}Sr meghatározása talaj, tej, fű és csont mintákban háromféle módszerrel

Minta	Sr GYANTA MÓDSZER (C típus)				TBP MÓDSZER (B típus)				KLASSZIKUS MÓDSZER (A típus)				REFERENCIA	
	Minta tömege (hamu) [g]	Kitermelés [%]	Aktivitás-koncentráció [Bq/kg]	Bizonytalanság (1σ) [Bq/kg]	Minta tömege (hamu) [g]	Kitermelés [%]	Aktivitás-koncentráció [Bq/kg]	Bizonytalanság (1σ) [Bq/kg]	Minta tömege (hamu) [g]	Kitermelés [%]	Aktivitás-koncentráció [Bq/kg]	Bizonytalanság (1σ) [Bq/kg]	Aktivitás-koncentráció referencia-érték [Bq/kg]	konfidencia intervallum [Bq/kg]
Soil-6 talaj	10	75	28,53	2,0	10	43	26,4	7,6	35	77	30,9	0,9	30,34	24.20-31.67
IAEA-321 tej	10	79	3,13	0,21	5	75	3,09	1,20	8	80	3,57	0,36	3,3	3.16-3.44
IAEA-373 fű	1-2	70	1387,3	45,2	1-2	45	1282	64	3	80	1266	42	1320	1276-1363
A-12 állati csont	10	52	47,4	4,3	10	50	39,7	4,0	15	70	52,6	3,1	54,8	46.3-59.2

A kémiai kitermelések a minták Sr tartalmával korrigáltak.

2. Csernobili eredetű talajminták elemzése a NAÜ által szervezett Csernobil projektben, mely az első nemzetközi felmérés volt a csernobili baleset környezeti hatásáról 1990-ben¹¹
3. A szemipalatyinszki kísérleti robbantási terület környezetéből vett tejminták (juh-, kecske- és lótej) elemzése NAÜ projekt számára¹²
4. Lengyelországi erdei gyümölcsök vizsgálata kontaminációs monitorként¹³
5. ^{90}Sr és stabil Sr lengyelországi vadon élő állatok csontjában¹⁴

6. *Radiostroncium izotópok atomerőművi eredetű radioaktív hulladékokban*^{15,16}

1995. óta témavezetője vagyok azoknak a projekteknek, melyekben paksi bepárlási maradékokban és iszapokban elemezzük a radiostroncium izotópok koncentrációját „scaling” faktorok (vagyis a nehezen mérhető izotópok aránya valamely célszerűen megválasztott könnyen mérhető referencia nuklidra vonatkoztatva) meghatározása érdekében. Évente 10-20 mintát elemzünk. Az alábbiakban példaként bemutatok néhány elemzési eredményt 2002-ben és 2013-ban vett mintákból. A bepárlási maradékokat, sűrítményeket Pakson 200 m³-es acéltartályokban gyűjtik, tárolják. Ezekből a tartályokból vesznek alkalmanként 1-1 liter mintát a tartály tetejéről, közepéről, aljáról. Két-két tartályból vett mintákban mért ⁹⁰Sr és ⁸⁹Sr aktivitáskoncentrációkat az alábbi táblázatban mutatom be.

2.4. táblázat: A 2002-es illetve a 2013-as évben mért ⁹⁰Sr és ⁸⁹Sr aktivitáskoncentrációk paksi bepárlási maradékokban és iszapokban

Mintavétel ideje	Tartálykód, mintavétel helye	⁹⁰ Sr			⁸⁹ Sr		
		akt.konc. Bq/L	szórás Bq/L		akt.konc. Bq/L	szórás Bq/L	
2002	01TW10B001 TETEJE	4.91E+02	±	1.01E+01	2.90E+02	±	2.90E+01
2002	01TW10B001 KÖZEPE	4.74E+02	±	9.69E+00			<1E3
2002	01TW10B001 ALJA	3.72E+02	±	7.72E+00			<1.4E3
2002	02TW10B002 TETEJE	2.45E+02	±	5.13E+00	3.10E+02	±	3.00E+01
2002	02TW10B002 KÖZEPE	3.10E+02	±	6.43E+00			<500
2002	02TW10B002 ALJA	1.35E+04	±	2.70E+02			<1E4
2013	01TW15B001 TETEJE	8.56E+01	±	4.37E+00			<34
2013	01TW15B001 KÖZEPE	8.04E+03	±	4.10E+02			<354
2013	01TW15B001 ALJA	1.73E+07	±	1.22E+06			<7.75E5
2013	01TW30B002 TETEJE	1.03E+02	±	5.26E+00			<17
2013	01TW30B002 KÖZEPE	5.35E+01	±	2.73E+00			<14
2013	01TW30B002 ALJA	6.61E+02	±	3.37E+01			<153

Megállapítható, hogy a ⁸⁹Sr aktivitáskoncentrációja általában alacsony, gyakran nem éri el a kimutatási határt, ami arra utal, hogy a mintákat hosszú, gyakran több éves hűtés után veszik. A ⁹⁰Sr aktivitása több nagyságrenden belül változik, a fenti példában 54 és 17 millió Bq/L között, és a Sr a tartály aljában koncentrálódik. Így egy tartályon belül is lehet akár 6 nagyságrend különbség a ⁹⁰Sr aktivitásban. Ugyan az utóbbi években a ⁹⁰Sr aktivitáskoncentrációk általában nem lényegesen nagyobbak a 2003. előtti értékeknél, a 2003-as üzemzavarban keletkezett olyan nagyaktivitású hulladék is, melyben a ⁹⁰Sr aktivitás több nagyságrenddel volt magasabb a korábbi értékeknél (lásd pl. a 2.3. táblázatban a 01TW15B001 tartály alját). Az üzemzavari kontamináció következtében több esetben az izotóparányok, vagyis a hulladékok minősítésére használt scaling faktorok is megváltoztak, így szükségessé vált új faktorok meghatározása. Mindezek a megállapítások néhány példával csak szemléltethetőek, az egzakt következtetések levonásához rendszeres monitorozó mérések végzésére van szükség.

A Radanal Kft. Radiokémiai Laboratóriumának akkreditált eljárása van ^{90}Sr elemzésére radioaktív hulladékokban. A módszert radioaktív hulladékokra először 1995-ben validáltuk egy Európai Unió (EU CEC) projektben nemzetközi összemérés keretében¹⁷.

7. *Radiostroncium izotópok környezeti mintákban*

2001. óta témavezetője vagyok annak a projektnek, melyben a paksi atomerőmű köré telepített figyelőkutakból vett talajvízmintákban a radiostroncium tartalmát elemezzük. Évente 3x(20-25) kutat monitorozunk. Példaként az alábbi táblázatban bemutatok néhány mérési eredményt.

2.5. táblázat: A ^{90}Sr aktivitáskoncentrációja a paksi figyelőkutakból 2013-ban vett néhány vízmintában

Kút jele	Mintavételi idő	Ioncserélő gyantán átmert víz (dm^3)	Sr kitermelés (%)	^{90}Sr aktivitás- koncentráció (Bq/dm^3)	
T 02	2012.10.12. - 2012.12.10.	41	68%	2.69E-04 ±	9.36E-05
T 04	2012.10.12. - 2013.02.13.	79,5	64%	≤	1.19E-04
T 14	2012.10.13. - 2013.02.12.	83,1	65%	≤	1.13E-04
T 18	2012.10.12. - 2013.01.19.	53,3	64%	≤	1.77E-04
T 19	2012.10.13. - 2013.02.12.	83,5	63%	9.57E-04 ±	5.87E-05
T 39	2012.10.12. - 2013.02.13.	82	37%	≤	1.98E-04
T 43	2012.10.13. - 2013.02.08.	74,5	76%	≤	1.06E-04
T 47	2012.10.12. - 2013.01.01.	38,2	68%	≤	2.33E-04
T 50	2012.10.12. - 2013.02.12.	55	69%	≤	1.61E-04
T 51	2012.12.13. - 2013.02.12.	42,8	81%	≤	1.74E-04
T 55	2012.10.13. - 2013.02.11.	59,7	77%	≤	1.31E-04
T 56	2012.10.12. - 2013.02.03.	74,4	50%	≤	1.64E-04
T 57	2012.10.12. - 2013.02.12.	83,8	71%	≤	1.02E-04
T 69	2012.10.13. - 2013.02.14.	82,2	74%	5.62E-04 ±	4.67E-05
T 70	2012.10.12. - 2013.02.08.	69,6	67%	4.63E-04 ±	5.83E-05

A vizsgálatokhoz általában 50-100 liter talajvízből koncentrálnak a figyelőkútba beépített ioncserélő gyantákra a Sr-ot az ATOMKI-ben kidolgozott technológia alapján. Laboratóriumunkban az ioncserélő gyanta regenerálásával előállított koncentrátumot dolgozzuk fel, melyben a Sr kémiai kitermelése tipikusan 50-80 %. A mérésekből látszik, hogy a ^{90}Sr aktivitáskoncentrációja a vízminták literére vonatkoztatva igen alacsony, a legtöbb esetben nem haladja meg a 10^{-3} - 10^{-4} Bq/L-es detektálási határt. A ^{90}Sr forrása nem feltétlenül az atomerőmű kibocsátása/szivárgása, hanem a légköri robbantási kísérletek globális és a nukleáris balesetek, mint hazánk esetében a csernobili baleset lokális környezetszennyezése. Irodalmi adatok szerint mBq/L aktivitáskoncentrációban a ^{90}Sr előfordul az európai felszíni vagy felszín

közeli vizekben. Mindezek alapján különösen fontos a rendszeres monitorozás, mert csak a koncentrációk növekedése mutathatja meg idejekorán az esetleges erőművi szivárgást. Méréseink szerint a 2003-as üzemzavar során és következtében sem növekedett meg a paksi figyelőkutakban a ^{90}Sr aktivitáskoncentrációja.

A Radanal Kft. radiokémiai laboratóriumának akkreditált eljárása van ^{90}Sr elemzésére vízmintákban.

8. *Radiostroncium izotópok atomerőművi pimer körüli hűtővízben és a Sr izotópok arányának kapcsolata a hibás fűtőelemek azonosításával*¹⁸
9. *Radiostroncium izotópok környezeti mintákban és tejben*^{6,19}

2.4. Tézispont a radiostroncium meghatározásáról

Elsőként dolgoztunk ki egy olyan radiokémiai módszert a radiostroncium izotópok meghatározásához talajmintákra, mely oxalát csapadékos előkoncentrációból, a Sr-nak Sr gyantán való szelektív elválasztásából és a Sr forrás folyadékszintillációs β -spektrometriájából áll. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit, teljesítményjellemzőit, kidolgoztuk az aktivitások, a bizonytalanságok és a detektálási határok számolásának algoritmusát, a módszert teszteltük és validáltuk, valamint alkalmaztuk különböző környezeti és nukleáris mintákra. A módszer lényegesen egyszerűbb és gyorsabb mint a hagyományos csapadékos elválasztások sorozatán alapuló módszer, ugyanakkor pontos és érzékeny. Az 1992-ben publikált eljárásunk „ ^{90}Sr meghatározására talajmintákban”³ az ISO 18589-2:2009 sz. szabványban hivatkozott eljárás, a 2013-ban publikált módszer „a ^{90}Sr és ^{89}Sr gyors meghatározásáról tejben”⁶ pedig a NAÜ által ajánlott eljárás.

Irodalmi hivatkozások a 2. fejezethez

1. **N. Vajda**, C-K. Kim: Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology, *Applied Radiation and Isotopes* 2010 , 68(12), 2306-26
2. Horwitz, E. P., Dietz, M. L., Fisher, D. E. : Separation and Preconcentration of Strontium from Biological, Environmental, and Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether, *Anal. Chem.* 63, 522-525, 1991
3. **Vajda N.**, Ghods-Esphahani A., Cooper E., Danesi P.: Determination of Radiostrontium in Soil Samples Using a Crown Ether, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 162 (1992) 2. 307-323
4. Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10 (2), pp. 310 (1992)
5. J. Moreno, **N. Vajda**, K. Burns, P.R. Danesi, P. DeRegge: Quantifying Uncertainties in the Radiochemical Determination of ^{90}Sr in Environmental Samples by Liquid Scintillation Counting, IAEA-TECDOC-1401 p.167-194 (2004) IAEA, Vienna
6. Bokori, E., Chae, J. S., Chung, K.H, Decaillon, J. G., Devender, R. , Dias, F.F. , Gaigl, F.A., Ferreira, A. C. , Hermanspahn, N. , Kim, C. K., Kim, Y.J. , Kis-Benedek, G. , Legarda, F. , Martin, P. , Molnar, Z. , Pitois, A. , Sanada, T. , Sansone, U. , Sdraulig, S.M. , Tarjan, S. , Toerveniyi, A., **Vajda, N.** , Zawadzki, A.: Rapid Simultaneous Determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in Milk:a Procedure Using Cerenkov and Scintillation Counting, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications No. IAEA/AQ/27: (2013)
7. ISO Guide 1995. Guide to the expression of uncertainty in measurement.
8. ISO 11929:2010. Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation. Fundamentals and application.
9. KRAGTEN, J. Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique, *Analyst*, 119(10) (1994) 2161 – 2166.
10. **Vajda N.**, Danesi P., LaRosa J., Valkovic V., Zeisler R., Gjerci E., Nouredine A., Kis-Benedek Gy.: Comparative Evaluations of Analytical Methods for the Determination of ^{90}Sr ., Int. Symposium on Environmental Impact of Radioactive Releases, Vienna, May 8-12 (1995)
11. LaRosa J., Cooper E.L., Ghods-Esphahani A., Jansta V., Makarewitz M., Shawky S., **Vajda N.**: Radiochemical Methods Used by the IAEA's Laboratories at Seibersdorf for the Determination of ^{90}Sr , ^{144}Cs and Pu Radionuclides in Environmental Samples Collected for the International Chernobyl Project. *J. Environ. Radioactivity* 17 (1992) 183-209.
12. LaRosa J., Danesi P., Fajgelj A., Makarewitz M., **Vajda N.**, Valkovic V., Zeisler R., Stegnar P.: Analytical Approach to the Measurement of Radionuclides in Environmental Contamination of a Former Nuclear Weapons Testing Area. Int. Symposium on Environmental Impact of Radioactive Releases, Vienna, May 8-12 (1995)
13. J.W.Mietelski, **N. Vajda**: Chernobyl ^{90}Sr in Bilberries in Poland, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 222(2) pp.(1997)

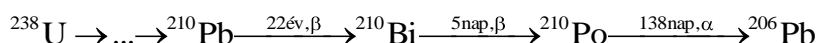
14. J.W. Mietelski, P. Gaca, P. Zagrodzki, M. Jasiska, M. Zalewski, M. Tomczak, **N. Vajda**, E.M. Dutkiewicz: ^{90}Sr and Stable Strontium in Bones of Wild, Herbivorous Animals from Poland, J. Radioanal. Nucl. Chem., 247(2) pp. 363-370 (2001)
15. **N. Vajda**, Zs. Molnár, E. Kabai, Sz. Osvath: Simultaneous Determination of Long-Lived Radionuclides in Environmental Samples, 9th Int. Symposium on Environmental Radiochemical Analysis, Maidstone, U.K., 18-20 Sept. 2002, (In: Peter Warwick (ed.): Environmental Radiochemical Analysis II; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003; pp. 185-196.)
16. P. Ormai, A. Fritz, J.Solymosi, I.Gresits, E.Hertelendi, Z.Szücs, **N.Vajda**, Zs. Molnár, P.Zagyvai: Inventory Determination of Low- and Intermediate Level Radioactive Waste of Paks NPP; J. Radioanal. Chem. 211(2) (1996.)
17. Inventory and Characterization of Important Radionuclides for Safety of Storage and Disposal; Correlation with Key Nuclides which are Easy to Measure in Typical Waste streams; CEC Contract No. FI 2W-0034-0109, hazai témavezető: Ormai Péter, 1995.
18. **Vajda Nóra**: Atomerőművi fűtőelem-állapot értékelés korszerű nukleáris analitikai módszerek alkalmazásával, Kandidátusi disszertáció, 1995.
19. Groska Judit, Molnár Zsuzsa, Bokori Edit, **Vajda Nóra**: Simultaneous determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr : Comparison of methods and calculation techniques, J. Radioanal. Nucl. Chem. (under publication) 2011

3. Módszer fejlesztése ^{210}Pb és ^{210}Po együttes meghatározására

A ^{210}Pb és a ^{210}Po a természetes ^{238}U bomlási sorának viszonylag hosszú felezési idejű (22 év illetve 138 nap) tagja. Jelentős mértékben járulnak hozzá a lakosság belső sugárterheléséhez, átlagosan a természetes radioaktivitásból származó effektív dózis mintegy 8%-a tulajdonítható e két izotópnak¹. A ^{238}U bomlási sorának tagjai között háborítatlan, immobilitásnak kedvező rendszerekben (pl. kőzetekben, ércekben) szekuláris egyensúly áll fenn, amely a természetben gyakran felbomlik, így a ^{210}Pb és a ^{210}Po aktivitása viszonylag hosszú felezési idejük és egyedi kémiai tulajdonságaik miatt gyakran különbözhet. A természetes mobilitás tendenciái ipari tevékenység, mint például a foszfát műtrágya-gyártás, a bányászat, az ércfeldolgozás által felerősödhetnek². Ismert, hogy bizonyos élőlények specifikusan akkumulálnak radioelemeket, így pl. a tengeri kagylók képesek a polónium koncentrálására³. A szekuláris egyensúly (feltételezett) hiányában mind a ^{210}Pb , mind a ^{210}Po meghatározását külön-külön kell elvégezni. Egyensúly fennállásakor a két analitikai eredmény egymást erősítheti.

3.1. Irodalmi áttekintés

A ^{210}Pb β -bomlással, γ -sugárzás és konverziós elektron kibocsátása mellett, bomlik a ^{210}Bi alapállapotába, ami 5 napos felezési idővel β -bomlással alakul át a tisztán α -bomló ^{210}Po izotóppá az alábbi bomlási sornak megfelelően:

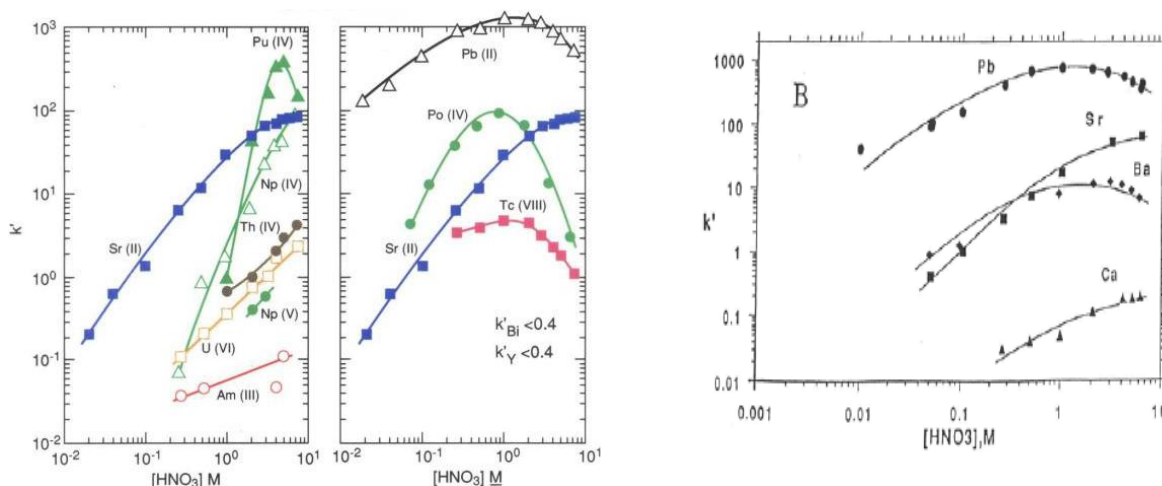


Sem a ^{210}Pb , sem a ^{210}Po mérése nem könnyű a lágy β -részek ($E_{\beta\text{-Max}}$ 16 és 63 keV), és konverziós elektronok (8, 30 és 43 keV), valamint a lágy γ -sugárzás (46 keV) illetve a rövid hatótávolságú α -sugárzás jelentős önabszorpciója és abszorpciója miatt. Bár a ^{210}Pb 46 keV-os γ -sugárzását a korszerű félvezető detektorokkal önabszorpció korrekció után meg lehet határozni, érzékeny és pontos mérésre megfelelőbb radiokémiai módszert és nagyobb hatásfokú folyadékszcintillációs technikát alkalmazni.

Az 1990-es évek közepén, amikor elkezdtünk foglalkozni az Pb-Po meghatározásával, számos módszert használtak mind az egyedi, mind az együttes elemzésre. A Po-t legáltalánosabban spontán elektrolízissel választják le ezüst (néha réz vagy acél) korongra^{4,5}. Ez a módszer olyan mértékben szelektív, hogy a kémiai elválasztás előtt „egyszerű” mintamátrix, mint ivóvíz, felszíni vizek esetében el is hagyható, de bonyolultabb rendszerben szükség van a zavaró komponensek előzetes eltávolítására és a Po koncentrálására. A hagyományos eljárások oldószeres extrakción, ioncserén, együtt-leválasztáson vagy desztilláción alapultak, de nagy szelektivitású egyszerű eljárás nem volt ismert⁶. A ^{210}Pb meghatározására sem volt szelektív eljárás, ezt leginkább az tükrözte, hogy sokféle egyedi eljárást és ezek kombinációit alkalmazták⁶. Leggyakrabban épp a ^{210}Po elemzésére vezették vissza a ^{210}Pb meghatározást és ehhez az elemzendő mintát akár néhány évig is tárolták, hogy megközelítsék a szekuláris egyensúlyt. Horwitz és munkatársai 1991-ben publikálták a koronaéter alapú Sr szelektív

gyantáról szóló cikküket (2. fejezet ² publikáció), melyről kiderítették, hogy az Pb-ra a Sr-nál nagyobb a megoszlási hányados salétromsavas közegben⁷ (v.ö. a 2. fejezet 2.2. ábrájával). 1997-ben Horwitz és munkatársai új EK gyantát állítottak elő Pb gyanta néven⁸, melyben a Sr gyantát úgy módosították, hogy az Pb kötődése (megoszlási hányadosa) csökkenjen, és így az Pb a gyantáról könnyebben eluálható legyen. Ezt úgy érték el, hogy n-oktanol helyett ugyanazt a koronaéter molekulát i-dekanolban oldották és vitték fel a hordozóra. Az alábbi ábrán a Sr gyanta és az Pb gyanta megoszlási hányadosait mutatom be salétromsavas közegből.

3.1. ábra: Az Pb és a Po megoszlási hányadosa a Sr gyantán⁷ és az Pb gyantán⁸ Horwitz és munkatársai szerint



a) Az Pb és a Po valamint néhány más ion megoszlási hányadosa salétromsavas közegből a Sr gyantán

b.) Az Pb és néhány más ion megoszlási hányadosa salétromsavas közegből az Pb gyantán

Míg az Pb megoszlási hányadosa a Sr gyantán 0,01M HNO₃-ban sem csökken 100 alá, addig az Pb gyantán értéke 20-30 körüli.

Célkitűzés:

A mi célkitűzésünk az volt, hogy olyan módszert dolgozzunk ki, amelyben az Pb-ot és a Po-ot együtt kötjük meg a Sr gyantán, majd a körülmények optimalizálásával az Pb-ot és a Po-ot külön frakcióban eluáljuk. Megfelelően magas megoszlási hányados esetében a megkötődés közvetlenül történhet a minta-oldatból és nincs szükség az Pb és a Po előkoncentrálására sem.

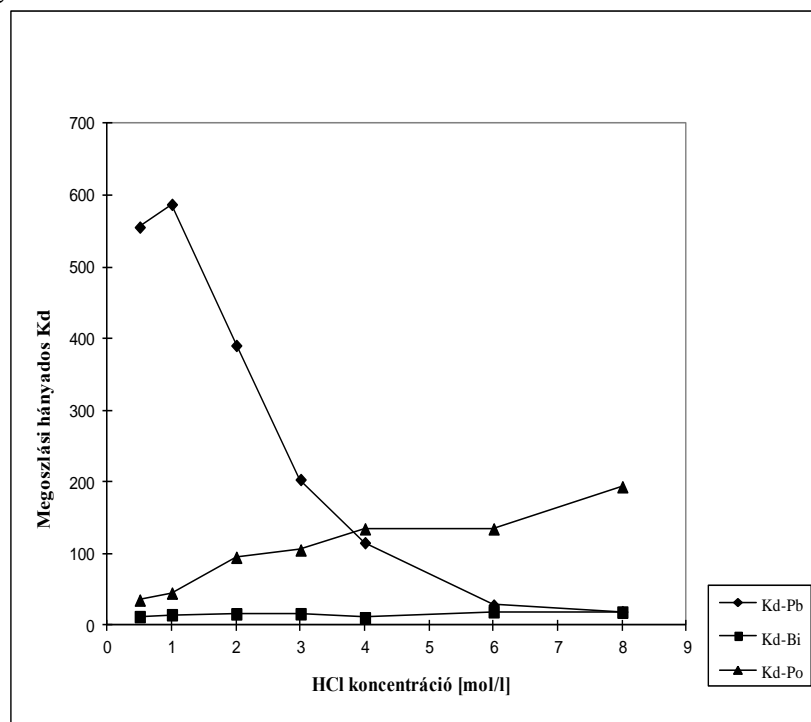
3.2. A radiokémiai elválasztási eljárás fejlesztése

Horwitz munkájából⁷ kiindulva először salétromsavas közegben próbáltuk meg az Pb és a Po megkötését a Sr gyantán, majd a Bi, Po és Pb eluálását, de a Po szivárgása miatt nem sikerült az elválasztás. Ezért megvizsgáltuk a fenti ionok viselkedését sósavas közegben, mert erre vonatkozóan nem volt információnk. A következő kísérleti tervet valósítottuk meg: i)

meghatároztuk az Pb, Bi és Po megoszlási hányadosait Sr gyantán a sósav koncentráció függvényében, ii) megvizsgáltuk különböző potenciálisan zavaró elemek/ionok viselkedését a Sr gyantán 2M HCl-ban, iii) kidolgoztuk az elválasztási eljárást és optimalizáltuk a paramétereit, iv) referenciaanyagok vizsgálatával ellenőriztük (validáltuk) a módszert. Az alábbiakban ezeket a lépéseket foglalom össze tömören az 1997-ben megjelent dolgozatunk alapján⁶.

Batch technikával határoztuk meg az Pb, Bi és Po megoszlási hányadosát a Sr gyantán a HCl koncentráció függvényében. Az eredményeket a 3.2. ábrán mutatom be.

3.2. ábra: Az Pb, Bi és Po megoszlási hányadosai a Sr gyantán a HCl koncentráció függvényében

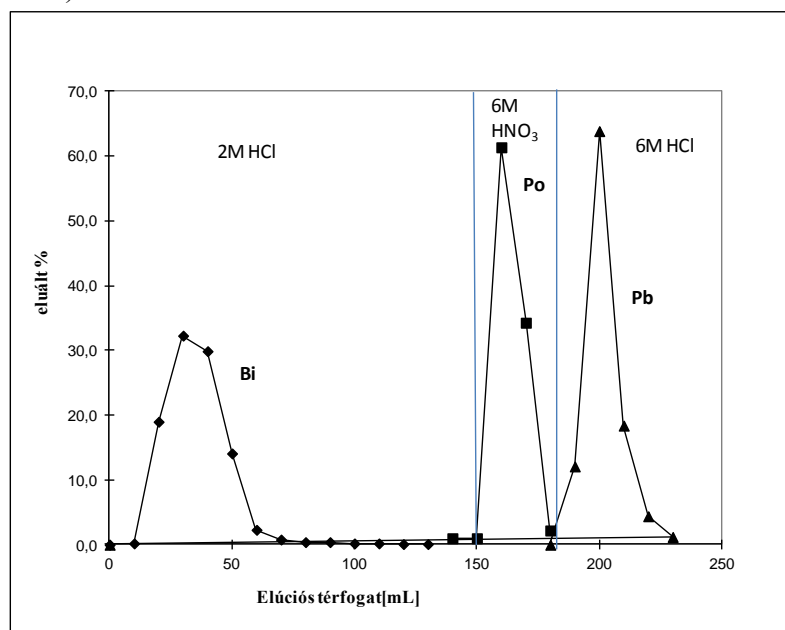


A görbe alapján a 2M HCl-es közeget választottuk az Pb és Po megkötéséhez/terheléséhez.

3 g-os Sr gyantaoszlop és 20 mL-es terhelés után a 3.3. ábrán bemutatott elúciós sorrendet dolgoztuk ki.

A megfelelően megválasztott eluensekkel jól szétválík az Pb és a Po, és a Bi nem szennyezi a frakciókat. (Természetesen a feldolgozás során a ^{210}Bi az elválasztott ^{210}Pb -be újra belenő.)

3.3. ábra: Pb, Bi és Po elúciós kromatogramja 3 g Sr gyantával töltött oszlopon (oszlop átmérő 10 mm)

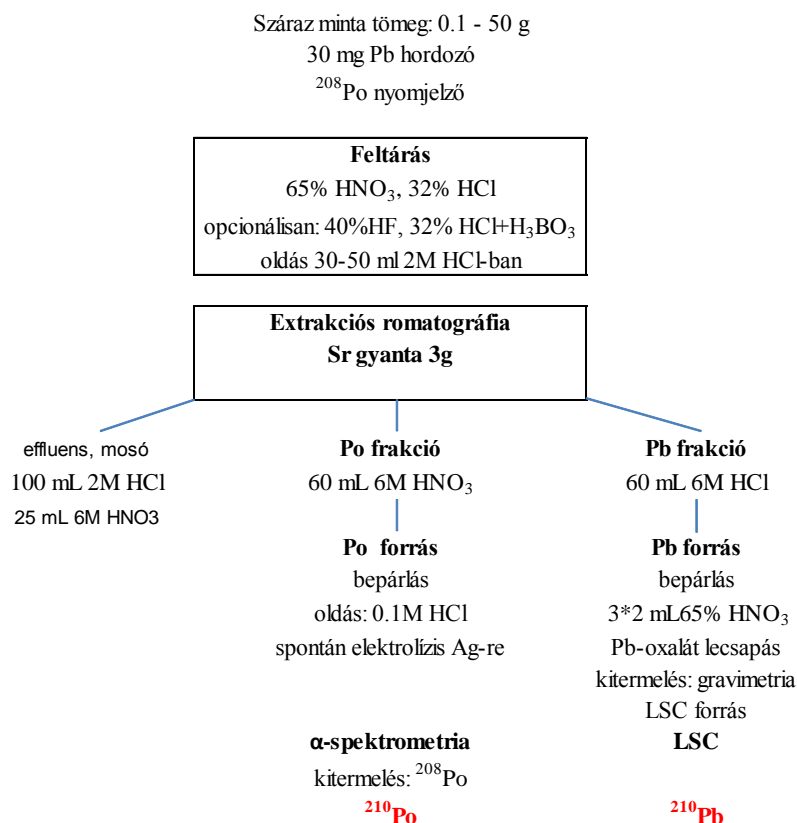


A továbbiakban egy valódi minta (NBS 4354 üledék) elemi összetevőinek viselkedését vizsgáltuk induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával (ICP-OES) az elválasztás körülményei között (3.1. táblázat).

3.1.táblázat: Különböző elemek elúciója a Sr gyantáról: elemek eluált %-a az egyes frakciókban
terhelés: 0,5 g feltárt NBS 4354 üledék + 15 mg Pb + 0,07 Bq ^{208}Po

elem	effluens		elutum			Po frakció			Pb frakció		
	10ml 2MHCl	25ml 2MHCl	25ml 2MHCl	25ml 2MHCl	25ml 2MHCl	25ml 6MHNO ₃	25ml 6MHNO ₃	25ml 6MHNO ₃	25ml 6MHCl	25ml 6MHCl	25ml 6MHCl
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	98	2	0
Zn	61	36	0	0	0	1	1	1	0	0	0
P	70	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	75	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	72	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	76	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	74	26	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	73	26	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Cu	71	24	0	1	1	1	0	1	2	0	0
Ti	76	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zr	74	26	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y	75	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eu	73	24	0	0	0	0	0	0	0	3	0
Ce	75	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	76	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sr	0	99	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba	0	73	26	0	0	0	0	0	0	0	0

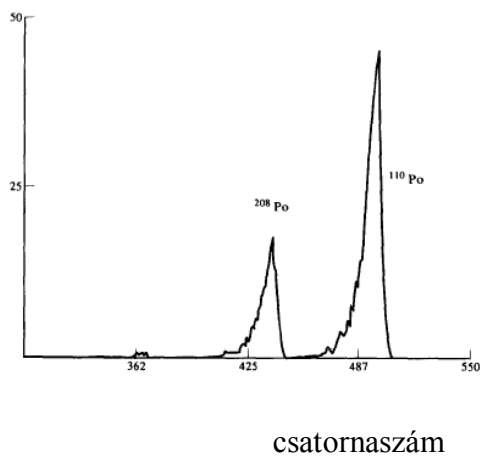
Az ICP-OES mérések megmutatták, hogy a Sr gyantán a felsorolt komponensek közül csak az Pb (és a Po) kötődik meg, az összes többi komponens eluálható. Mindezek alapján kidolgoztuk az elválasztási eljárást, melynek folyamatábrája a 3.4. ábrán látható.

3.4. ábra: Az ^{210}Pb és a ^{210}Po elválasztási eljárásának folyamatábrája

Az eljárásban nincs szükség előkoncentrálásra. A mintához Pb hordozót és ^{208}Po vagy ^{209}Po nyomjelzőt adunk, majd a mintát nedves savas eljárással tárjuk fel. A Po veszteségek elkerülésére a sósavas szárazra párlást mellőzzük és mindig HCl-HNO_3 -as vegyes bepárlással helyettesítjük. A mintát végül 2M HCl -ban oldjuk és terheljük a 3 g Sr gyantából készített oszlopra, melyet utóbb 2M HCl -val mosunk. A Po-ot 6M HNO_3 -val eluáljuk, miközben az Pb a gyantán megkötve marad. Végül az Pb-ot eluáljuk 6M HCl -val. A Po frakcióból Ag korongra spontán elektrolízissel α -forrást készítünk, melyet α -spektrométerrel elemzünk. A spektrumban azonosítható ^{208}Po vagy ^{209}Po csúcsából a Po kémiai kitermelését határozzuk meg, majd a ^{210}Po csúcsából a kémiai kitermeléssel korrigált aktivitást számoljuk. A 3.5.a. ábrán bemutatunk egy jellegzetes Po spektrumot. Az Pb frakcióból Pb-oxalát csapadékot választunk le, melynek tömegmérésével gravimetriás módon határozzuk meg az Pb kitermelést. Amennyiben a minta a hordozó mennyiségével összevethető mennyiségű Pb-ot tartalmaz, akkor a minta eredeti Pb tartalmát is meg kell határozni független analitikai módszerrel, mint pl. atomabszorpciós vagy optikai emissziós spektrometriával. Az Pb-oxalát forrást végül feloldjuk és folyadékszintillációs koktéllal elegyítjük, majd LSC berendezésben felvesszük a spektrumát. A 3.5.b. ábrán egy jellegzetes ^{210}Pb spektrumot mutatok be, melyen látható a ^{210}Bi is.

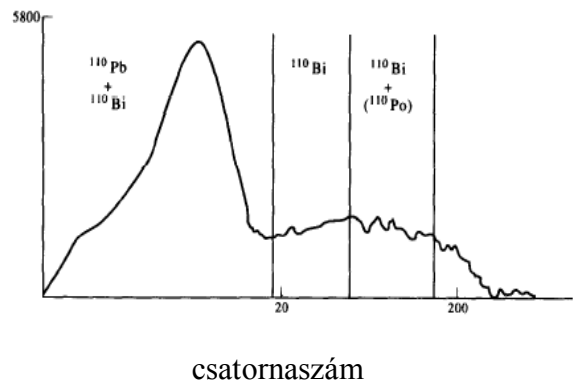
3.5. ábra: A ^{210}Po és az ^{210}Pb források α - illetve LSC spektruma

beütésszám



a) A Po forrás α -spektruma

beütésszám



b) Az Pb forrás LS spektruma

Megjegyzések:

- A Sr gyanta az Pb-Po elválasztás után regenerálható és újra használható.
- Kidolgoztuk a mérési eredmények értékelési módszerét részletes bizonytalanság és detektálási határ számolással.

3.3. Alkalmazási területek

Az évek során a ^{210}Pb és a ^{210}Po együttes meghatározására kidolgozott módszert számos esetben alkalmaztuk környezeti minták elemzésére. Az alábbiakban néhány jellegzetes példát.

1. *Standard referenciaanyagok összehasonlító elemzése az új módszerrel*

A módszer alkalmazhatóságát vizsgáltuk különböző mintatípusokra standard referenciaanyagok elemzésével (3.2. táblázat).

A kémiai kitermelések az Pb-ra minden esetben 50 % felett voltak, a Po esetében nagyobb ingadozás fordult elő valószínűleg a Po illékonyága miatt. A mérések jó reprodukálhatóságát a foszfátérc-minta ismételt elemzésének kis szórása bizonyítja.

3.2.táblázat: Referenciaanyagok elemzési eredményei

Minta	Minta tömege [g]	²¹⁰ Pb		²¹⁰ Po		²¹⁰ Pb és ²¹⁰ Po	²¹⁰ Pb	
		Kitermelés [%]	Aktivitás-koncentráció, bizonytalanság [Bq/kg]	Kitermelés [%]	Aktivitás-koncentráció, bizonytalanság [Bq/kg]	koncentráció súlyozott átlag, bizonytalanság [Bq/kg]	Aktivitás referencia érték [Bq/kg]	koncentráció konfidencia intervallum [Bq/kg]
IAEA-368 üledék	10,00	67	20.3±1.8	67	21.1±1.1	20.9±0.94	23,2	19.8-27.2 referencia
NIST-4354 üledék	0.43	50	141.7±27.7	64	138.8±6.8	139.0±6.6	120	információ
IAEA-135 üledék	5,00	70	71.1±5.50	55	71.95±4.10	71.64±3.28	48	42.2-54.13 információ
	5,00	70	64.80±4.99	58	69.34±3.95	67.59±3.10		
IAEA-308 tengeri növény	5,00	73	76.4±5.9	70	85.4±4.9	81.7±3.8	73,0	66.0-75.0 információ
Foszfát érc	1,001	87	1464±87	45	1477±82	1471±60	1292	információ
	1,000	97	1486±88					
	1,005	92	1477±87					
	1,004	91	1460±86					
	1,001	97	1577±93					
átlag, STDEV			1493±48					

A mérési eredményeket összehasonlítottuk a referencia vagy információs értékekkel, és számoltuk az ²¹⁰Pb és ²¹⁰Po aktivitások súlyozott átlagát is. Az IAEA-368 standard referenciaanyag mérési eredményei a megadott konfidencia intervallumba estek, és a ²¹⁰Pb és ²¹⁰Po eredmények egymással is jól egyeztek, ami alátámasztja azt a logikus feltételezést, hogy az üledékeknél általában beáll a szekuláris egyensúly.

A többi vizsgált „referenciaanyag” esetében a megadott ²¹⁰Pb aktivitáskoncentrációk nem tekinthetők referencia, hanem csak információs értéknek, ²¹⁰Po eredményeket nem közöltek. A vizsgálatok idején az ²¹⁰Pb és ²¹⁰Po mérésekhez csak igen korlátozott számban álltak rendelkezésre nemzetközi referenciaanyagok. Az általunk kidolgozott módszer épp ilyen célokra is használható. Ehhez azonban további validálásra is szükség volt, ami évekkel később történt meg két különböző alkalommal a NAÜ Seibersdorfi Laboratóriumában.

2. ²¹⁰Po meghatározása nagy térfogatú vízmintákban: A ²¹⁰Po elemzési módszer utólagos validálása nemzetközi összemérésben⁹

A NAÜ által korábban szervezett jártassági vizsgálatok mutattak rá arra, hogy sok laboratórium számára nem áll rendelkezésre megfelelő pontosságú analitikai módszer a ²¹⁰Po meghatározásához, továbbá nincsenek standard referenciaanyagok a módszerek ellenőrzéséhez, validálásához. Mintegy 130 tudományos közlemény áttanulmányozása után két módszert választottak ki, melyek alkalmasnak tűntek ²¹⁰Po meghatározására vízmintákban, és 2009-ben a NAÜ Seibersdorfi Laboratóriumában elvégezték a részletes összehasonlító vizsgálatokat⁹.

Nagy érzékenység (kb. 2 mBq/L) elérése érdekében nagy mennyiségű vízmintákat (10 L) dolgoztak fel. A Po-t a vízmintákból MnO₂ csapadékkal együtt-leválasztva koncentrálták¹⁰. Ezt követően az egyik módszerben a Po-t di-etil-ammónium-di-etil-di-tiokarbamáttal (DDCT)

extrahálták¹⁰, a másik módszerben a mi eljárásunk szerint⁶ Sr gyantán végezték a Po extrakciós kromatográfiás elválasztását. Mindkét eljárás utolsó lépéseként Ag korongra választották le a Po-t spontán depozícióval, és a forrásokat α -spektrometriával elemezték. A módszereket pontosság és precizitás alapján validálták ²¹⁰Po izotóppal nyomjelzett csapvíz mintákkal (3.3. táblázat).

3.3.táblázat: Az ismételhetőségi és a reprodukálhatósági vizsgálatok eredményei

	Módszer	
	DDTC ¹⁰	Sr gyanta ⁶
Ismételhetőség		
Átlag, Bq/L	1,55	1,58
Standard deviáció (S _r), Bq/L	0,06	0,05
Ismételhetőségi határ (r _L), Bq/L	0,17	0,14
Relatív eltérés, %	0,64	1,28
Reprodukálhatóság		
Átlag, mBq/L	12,7	13,1
Standard deviáció (S _R), mBq/L	0,46	0,57
Reprodukálhatósági határ (R _L), mBq/L	1,29	1,60
Relatív eltérés, %	1,55	1,55
Kémiai kitermelés, %	'54-97	'50-90
Detektálási határ, mBq/L	2	2

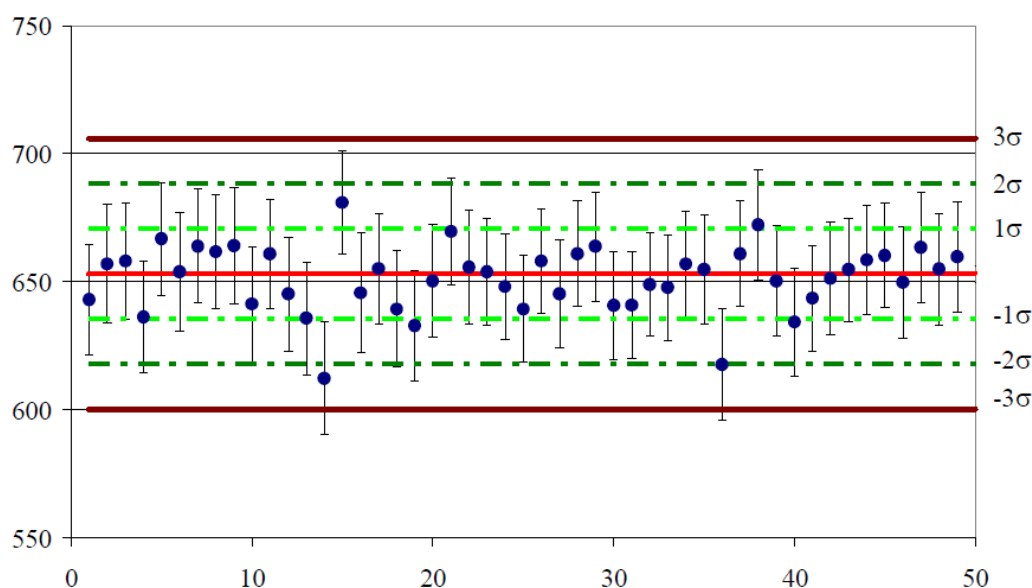
Az ismételhetőségi vizsgálatok, amikor szigorúan azonos körülmények közt végzik az ismételt elemzéseket és a reprodukálhatósági vizsgálatok, amikor a körülmények közül legalább egy megváltozik (mérőberendezés, mérést végző személy, laboratórium stb.) egyaránt jó eredményeket adtak mindkét módszer esetében. A mérések standard deviációja minden esetben kisebb volt 5 %-nál, és az adott méréshez számolt ismételhetőségi ill. reprodukálhatósági határnál, az eredmények relatív eltérése a valódi értéktől kisebb volt 1,6 %-nál, vagyis összefoglalva mondhatjuk, hogy mindkét módszer ismételhető, reprodukálható és pontos eredményt szolgáltat jó kitermelés (≥50 %) és alacsony detektálási határ (2mBq/L) mellett.

3. A ²¹⁰Pb és a ²¹⁰Po meghatározása foszfor-gipszben: A ²¹⁰Pb és a ²¹⁰Po közös elemzési módszerének utólagos validálása nemzetközi összemérésben¹¹

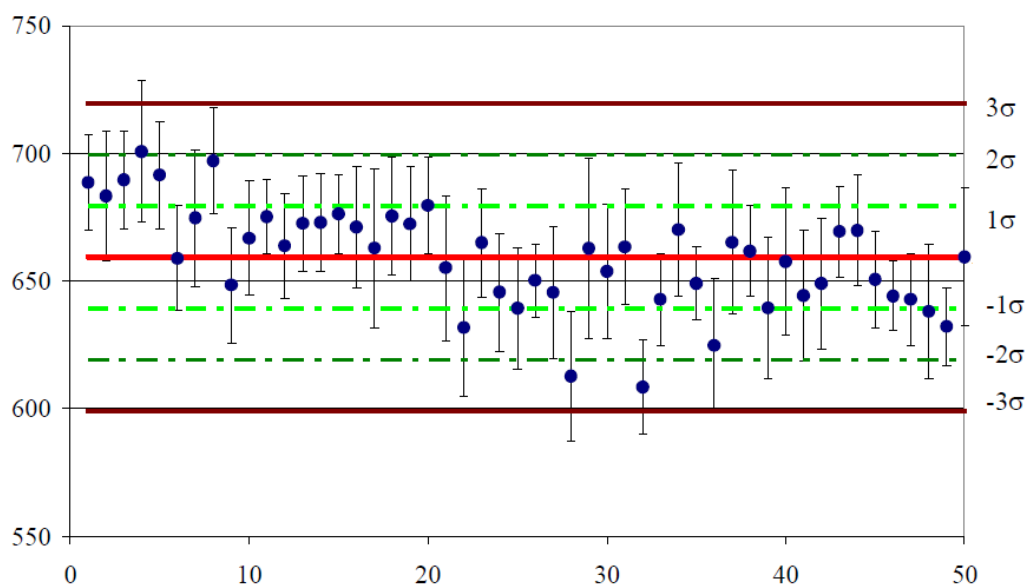
A foszforsav gyártás mellékterméke, a foszfor-gipsz gyakran jelentős mennyiségben tartalmaz az urán és a tórium bomlási soraiban előforduló hosszú felezési idejű radioizotópokat, nevezetesen ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po, ²²⁶Ra, Th és U izotópokat. A foszfor-gipszet általában az ércfeldolgozás helyszínén tárolják, így potenciális kontaminációs veszélyt jelent a környezetre, különösen akkor, ha a radioaktív gipszet építőanyagként hasznosítják. A foszfátiparban érdekelt NAÜ tagállamokban működő analitikai laboratóriumok igényeinek kielégítésére a NAÜ elkészített egy foszfor-gipsz referenciaanyagot (IAEA-434), és összeállított egy radioanalitikai módszert a felsorolt izotópok egymás melletti meghatározására. A ²¹⁰Pb és ²¹⁰Po elemzésére az általunk kidolgozott módszert követték, majd a Sr gyanta effluenséből TEVA gyantán választották el a Th-ot és UTEVA

gyantán az U-t, végül a ^{226}Ra -ot Ba(Pb)SO_4 -tal együtt választották el. A ^{210}Po , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U és ^{226}Ra izotópokat izotóphigításos elven α -spektrometriával, a ^{210}Pb -ot folyadékszcintillációs berendezéssel mérték. A teljes módszert és ennek részeként a ^{210}Pb és a ^{210}Po elemzési eljárást az IAEA-434 referenciaanyag 0,5 g-os adagjainak ismételt elemzésével validálták a NAÜ Seibersdorfi Laboratóriumában 2013-14-ben. Az alábbiakban ennek a munkának a ^{210}Po -ra és a ^{210}Pb -ra vonatkozó validálási eredményeit mutatom be (3.6-3.7. ábra, 3.4. táblázat).

3.6.ábra: A ^{210}Po mért aktivitáskoncentrációja (Bq/kg) az IAEA-434 foszforápsz mintában (50 ismételt mérés)



3.7.ábra: A ^{210}Pb mért aktivitáskoncentrációja (Bq/kg) az IAEA-434 foszforápsz mintában (50 ismételt mérés)



3.4. táblázat: A ^{210}Po - ^{210}Pb elemzési módszer validálási eredményeinek összefoglalása

	Izotóp	
	^{210}Po	^{210}Pb
IAEA-434 referencia érték Bq/kg	680	680
referencia érték szórása Bq/kg	58	58
Mért átlag, Bq/kg	653	659
standard deviáció (S_R), Bq/kg	23	22
reprodukálhatósági határ (R_L), Bq/kg	23,7	45,4
Relatív eltérés a mért és a referencia érték közt, %	-4,0	-3,1
Detektálási határ, Bq/kg	1,2	24

Összefoglalva megállapítható, hogy a foszforálgipsz ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U és ^{226}Ra tartalmának meghatározására alkalmazott összetett eljárás, és ennek részeként a ^{210}Po - ^{210}Pb elemzési eljárás, a validálási eljárásban mind ismetelhetőség, reprodukálhatóság, mind pontosság szempontjából megfelelőnek bizonyult. A módszer a NAÜ által javasolt módszer a felsorolt izotópok elemzésére foszforálgipsz mintákban.

4. Egyéb alkalmazás

A módszert az évek során több analitikai feladat megoldásában alkalmaztuk. Így témavezetésem mellett vizsgáltuk bátaapáti térségében a talajvizek ^{210}Po tartalmát a hulladéktároló telephely-felmérésének időszakában (2003-2007.) a Magyar Állami Földtani Intézet megbízásából.

3.4. Tézispont

Elsőként dolgoztunk ki egy olyan kombinált extrakciós kromatográfián alapuló radiokémiai módszert a ^{210}Pb és ^{210}Po izotópok meghatározásához, melyben az Pb és Po ionokat Sr gyantán szelektíven megkötjük, majd előbb a Po-t, utána az Pb-et eluáljuk, a ^{210}Pb -et folyadékszcintillációs β -spektrometriával, a ^{210}Po -et α -spektrometriával határozzuk meg. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit és teljesítményjellemzőit (kitermelés, mérési bizonytalanság, detektálási határ). A módszert teszteltük és a NAÜ Seibersdorfi Laboratóriumában utólag nemzetközi összemérésben eredményesen validálták mind vízminták, mind foszforálgipsz minták elemzésére. A módszert eredményesen alkalmaztuk különböző környezeti minták vizsgálatára. A módszer lényegesen egyszerűbb és gyorsabb, mint a hagyományos eljárások, ugyanakkor pontos és érzékeny. Az 1997-ben publikált eljárásunk ^{210}Pb és ^{210}Po meghatározására⁶ a NAÜ által ajánlott eljárás lett víz⁹ és foszforálgipsz¹¹ mintákra.

Irodalmi hivatkozások a 3. fejezethez

1. UNSCEAR 2000 Report; Sources and effects of ionizing radiations, UNSCEAR, United Nations, New York.
2. F. Steinhauser: Technologically Enhanced Natural Radiation and the Significance of the Related Risks, Proc. of Int. Conference on "High Levels of Natural Radiation", Ramsar, 3-7 Nov 1990, pp.163-176.
3. M. Yamamoto, T. Abe, J. Kuwabara, K. Komura, K. Ueno, Y. Takizawa, J. Radioanal. Nucl. Chem. 178(1) p. 81. 1994.
4. Sampling and Measurement of Radionuclides in the Environment, Report by the Methodology Sub-group to the Radioactivity Research and Environmental Monitoring Committee (RADREM), HMSO, London, 1989.
5. HASL Procedures Manual, Health and Safety Laboratory, U.S. Atomic Energy Commission, 1972.
6. **Vajda N.**, LaRosa J., Zeisler R., Danesi P., Kis-Benedek Gy.: A Novel Technique for the Simultaneous Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po Using a Crown Ether. J. Environmental Radioactivity 37/3. (1997) pp. 355-372.
7. E. P. Horwitz, R. Chiariza, M.L. Dietz, Solvent Extr. Ion Exch., 10 p.313, 1992.
8. E. P. Horwitz, M.L. Dietz, S. Rhods, C. Felinto, N.H. Gale, J. Houghton, Anal. Chimica Acta 292 p.263. 1994.
9. Bochicchio, F., Chalupnik, S. , Hampe, D. ., Kim, C. K., Kis-Benedek, G. , Kleinschmidt, R. , Lee, M. H., Martin, P., Matthews, K. M. Sansone, U., **Vajda, N.**: A Procedure for the Determination of Po-210 in Water Samples by Alpha Spectrometry, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications No. IAEA/AQ/12 (2009)
10. MARTIN, P., HANCOCK, G.J., Routine analysis of naturally occurring radionuclides in environmental samples by alpha-particle spectrometry. Supervising Scientist Report 180 (2004) AGPS, Canberra.
<http://www.environment.gov.au/ssd/publications/ssr/180.html>
11. Gaigl, F.A., Hampe, D., Kim, C.-K., Kis-Benedek, G., Martin, P., Mietelski, J.W., Pitois, A., Sansone, U., Varga, B.: A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Phosphogypsum; Liquid Scintillation Counting and Alpha Spectrometry for ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{226}Ra , Th and U Radioisotopes, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications No. IAEA/AQ/34 (2014)



A reaktorokban keletkezett aktinidák közül a hosszú felezési idejűek halmozódnak fel a radioaktív hulladékokban, és jelennek meg a nukleáris létesítmények (atomreaktorok, reprocesszáló üzemek) kibocsátásai valamint az atombomba-robbantások révén a környezetben. Természetesen a környezetben ősidőktől fogva megtalálhatók a természetes radioaktív bomlási sorok aktinida anya- és leányelemei (U és Th izotópok). A hosszú felezési idejű aktinida-izotópok döntő többsége α -bomló, kivételt képez a lágy β -sugárzást emittáló ^{241}Pu . A nukleáris technológia nyomon követése, a környezet- és sugárvédelem szempontjából egyaránt fontos, hogy megfelelő analitikai módszerek álljanak rendelkezésünkre az aktinidák kimutatására. Az aktinidák elemzése általában bonyolult radiokémiai módszerekkel oldható meg. Az elemzések tárgyát képező izotópokat az 1.1. táblázatban soroltam fel.

4.1. Irodalmi áttekintés

Az elmúlt években több tanulmányban mutattam be az aktinidák, nevezetesen a Pu, Np, Am és Cm meghatározására alkalmas analitikai módszereket²⁻⁴. 2012-ben jelent meg „Alpha spectrometry” címmel az a könyvfejezet, melyben az α -spektrometriai mérés technikákról, valamint a kémiai feldolgozásokról készítettem társszerzőimmal közösen összefoglalást⁵. Megkíséreltük részletesen bemutatni az általánosan alkalmazott elválasztástechnikák fejlődéstörténetét a kémiai folyamatok mechanizmusa szerint rendszerezve, kezdve a csapadékos és együtt-leválasztásos eljárásokkal, az oldószeres extrakció különböző formáival (kelátok, semleges ion asszociációs komplexek és anionos-kationos komplexek képzésén alapuló eljárások), folytatva az ioncserés és az extrakciós kromatográfiás eljárásokkal. Példaként az aktinidák közül az U, Th, Pu, Np, Am és Cm ismert elválasztási eljárásait írtuk le. A bőséges irodalomból ebben a munkában csak két részterületre kívánok koncentrálni, nevezetesen a több aktinida elemzésére kidolgozott összetett eljárásokat mutatom be, és a saját kutatásaimat megalapozó ismereteket tárgyalom (lásd előzmények).

Az aktinidák elválasztástechnikai szempontból legfontosabb tulajdonságai:

A **Th, U, Np, Pu** a ritkaföldfémeknek, ezen belül az aktinidák csoportjának a 2., 4., 5. ill. 6. tagja. Vizes oldatokban +3, +4, +5 és +6 oxidációs állapotban fordulnak elő a Th kivételével, amelynek egyetlen kémiai formája van, a Th(IV). Az U-nak, Np-nak és a Pu-nak a legstabilabb kémiai formái az U(VI), a Np(V) ill. a Pu(IV). Lúgos oldatokban az U(VII) és a Np(VII) szintén létezik. Mivel a különböző Pu és Np kémiai formák standard elektród potenciáljai savas oldatokban csak kis mértékben különböznek egymástól, az oldatokban különböző kémiai formák egyszerre vannak jelen. Az U, Np és Pu kémiai formái oxidáló vagy redukáló szerek adagolásával megváltoztathatóak, ezáltal a kémiai folyamatok befolyásolhatóak. Choppin *et al.* (1997)⁶ aktinida hasonlósági teóriája szerint az egyes aktinidák viselkedése jobban különbözik a különböző oxidációs állapotokban, mint a különböző aktinidáké azonos oxidációs állapotban.

Vizes oldatokban az aktinidák fontos tulajdonsága, hogy komplex ionokat képeznek szervetlen vagy szerves komplexképzőkkel. Az aktinidák (An) relatív komplex képződési

sorrendje az oxidációs állapot függvényében a következő: $An^{4+}(IV) > An^{3+}(III) \approx An(VI)O_2^{2+} > An(V)O_2^+$

A III, IV és VI oxidációs állapotú aktinidák szervesen ionokkal való komplexképzésének stabilitása a következő sorrendben változik: $OH^- > \text{karbonát} > \text{oxalát} > F^- \approx \text{acetát}^- > SO_4^{2-} > NO_3^- \approx Cl^- > ClO_4^-$

Az oxidációs állapot beállításának és a komplex képződésnek a körülményeit sok paraméter befolyásolja (minta összetétele, redox reagensok jelenléte, mennyisége, a folyamat kinetikája stb.) és nagy kihívást jelent az analitikus számára a megfelelő paraméterek meghatározása, különösen, ha több aktinida egyidejűleg jelen van az oldatban.

Mivel a IV-es oxidációs állapotú aktinidák képezik a legerősebb komplexeket, ennek az állapotnak a beállítása kritikus az elválasztás sikere szempontjából. Gyakorlatilag lehetetlen a Th-ot, az U-t, a Np-ot és a Pu-ot egyszerre IV oxidációs állapotban tartani, így az oxidációs állapot beállítása mindig valamilyen kompromisszumot jelent a sokféle lehetőségek között.

A Np(IV) formát könnyen beállíthatjuk különböző redukálószerrel, mint Fe^{2+} ionokkal, jodid-ionokkal sósavas vagy híg salétomsavas oldatokban. Erős redukálószerrel, melyek a Fe^{3+} -ionokat *in situ* Fe^{2+} -vé alakítják, mint pl. a hidrazin, hidroxil-amin, be tudják állítani a Np(IV) és U(IV) oxidációs állapotokat. Ezek a reagensok a Pu-ot Pu(III)-má redukálják. A Pu(III) ezután visszaoxidálható Pu(IV) néhány gyenge oxidálószerrel. Ahhoz, hogy a Pu(IV) –et stabilizáljuk anélkül, hogy tovább oxidálna, csak néhány mérsékelt erős oxidálószer használható, mint pl. a $NaNO_2$ vagy a H_2O_2 , miközben a Np továbbra is a IV-es oxidációs állapotban marad és az U oxidálódik U(VI) ionná. A VI oxidációs állapotú aktinidák is képesek erős komplexek képzésére. A Pu, Np és U VI oxidációs állapota erős oxidálószerrel, mint pl. a $HBrO_3$, $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$ állítható be.

Az **Am** és a **Cm** az aktinidák csoportjának 7. illetve 8. tagja. Vizes oldatokban az Am elméletileg +3, +4, +5, és +6 oxidációs állapotban fordulhat elő, de a leggyakoribb formája az Am(III). Az Am lúgos oldatokban erős oxidálószerrel erős komplexképzők jelenlétében, mint a foszfátok oxidálható Am(IV)-gyé, de ez a forma instabil és könnyen visszaredukálódik Am(III)-má. Az Am oxidálható vizes oldatokban erős oxidálószerrel, mint az Ag katalizált $K_2S_2O_8$ reagenssel $Am(VI)O_2^{2+}$ vagy $Am(V)O_2^+$ ionokká is. A Cm kizárólag Cm(III) formában létezik vizes oldatokban. A relatív komplex-képző képesség az Am specieszek esetében is a következő: $Am(VI)O_2^{2+} \sim Am^{3+}(III) > Am(V)O_2^+$

Mivel az Am és Cm nem fordul elő a legstabilabb komplexek képzésére alkalmas IV oxidációs formában, és mivel a III oxidációs állapotú ionok kémiai viselkedése igen hasonlít a lantanidákéhoz, ezért az Am-Cm elválasztása a lantanidáktól igen nehéz. Ez az oka, hogy az Am-Cm elválasztás és elemzés jelenti a legnagyobb kihívást az aktinidák feldolgozásában, és ez jelenti az egyik legnagyobb megoldatlan kémiai feladatot a nukleáris üzemanyag-ciklus bezárásában, az ún. „minor aktinidák” szeparálásában a lantanida hasadási termékektől.

Az Am(III) és a Cm(III) szervesen ionokkal való komplexképzésének stabilitási állandója a következő sorrendben változik: $OH^-, CO_3^{2-} > F^-, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-} > Cl^-, NO_3^- > ClO_4^-$

Az Am és Cm tiocianát (SCN^-) komplexeinek nem nagy a stabilitása, mégis viszonylag nagy szeparációs tényező érhető el a lantanidákkal szemben, ezért ez a komplex fontos szerepet játszik az Am-Cm megtisztításában a lantanidáktól.

Hagyományos eljárások a technológiában és az analitikában

Az aktinidák elválasztására számos eljárás ismert az irodalomban, melyek nagy részét eredetileg a nukleáris kémiai technológia, nem pedig az analitika céljaira fejlesztették ki. A technológiában előszeretettel alkalmazták a könnyen automatizálható oldószeres extrakciót és a különböző kromatográfiákat, melyek közt az aktinidák szelektív megkötésére különösen előnyösek az anioncserés eljárások. Kezdetben az analitikában is ezeket az eljárásokat próbálták meghonosítani. Az alábbiakban röviden összefoglalom a legismertebb technológiákat és bemutatom, hogy melyek képezik az alapját a 2000-es években ajánlott és elfogadott nemzetközi (ISO, ASTM) szabványos analitikai eljárásoknak.

Hagyományos oldószeres extrakció (folyadék-folyadék extrakció=FFE).

- Semleges ion-asszociációs komplexeket képező extrahálószeres. A Pu és az U extrakcióját hagyományosan *szerves savak, ketonok, észterek, alkoholok és éterek* széles skálájával valósították meg, ezek közt a legismertebb a tri-butyl-foszfát (TBP), melyet a **PUREX eljárásban** alkalmaztak és alkalmaznak jelenleg is elsősorban a kiegészítő fűtőelemek reprocessálására, vagyis az U és Pu visszanyerésére. A metil-*i*-butyl-ketont (MIBK) és a TBP-t analitikai célokra, így a Pu meghatározására is használták az ötvenes, hatvanas években. Ezeknek az extrahálószereseknek viszonylag kicsi a megoszlási hányadosa az aktinidákra és a többségük illékony, robbanásveszélyes.
- Kelátos extrahálószeres. A ketonok között a tenoil-tri-fluor-acetonnak (TTA) volt jelentős az analitikai alkalmazása. A TTA bizonyult az egyik legszelektívebb reagensnek a Np(IV) megkötésében, amikor a Pu redukált Pu(III) formában van jelen. A TTA-t már nem sokkal a 2. világháború után is használták (Coleman, 1965)⁷. A bisz-2-etilhexil-foszforsavnak (HDEHP), mint tipikus kelátnak nagy a szelektivitása a többértékű kationokra a kisebb töltésűekkel szemben, így a HDEHP-t gyakran használták az Am, Cm extrahálására, és alkalmazható négyértékű kationokra is. A **TALSPEAK eljárásban** HDEHP-t használnak az Am kinyerésére reprocessálási hulladékból. A vizes fázishoz lágy donor atomot (pl. N) tartalmazó DTPA komplexképzőt vagy tejsavat adva, ezek erősebb komplexet képeznek az Am-mal mint a lantanidakkal és így érhető el megfelelően jó elválasztás HDEHP használatával.

Az **ASTM C 1205-07** standard vizsgálati módszerben (Amerícium-241 radiokémiai meghatározására talajban α -spektrometriával) a ²⁴¹Am-ot határozzák meg 10 g talajmintában. A talajmintát piroszulfátos ömlesztéssel teljesen feltárják. Miután bárium-szulfáttal előkoncentrálják, az Am-ot az aktinidákkal és lantanidákkal együtt koncentrált HClO₄ oldatból 15% HDEHP/*n*-heptán reagenssel extrahálják, majd 5 M HNO₃ oldattal visszaextrahálják. Az ameríciumot a többi háromértékű aktinidától és lantanidától úgy választják el, hogy előbb az Am-ot oxidálják Am(VI)-tá, majd a zavaró ionokat LaF₃ segítségével lecsapják. Ez a szabványos eljárás Sill and Willis 1966-ban kidolgozott módszerén⁸ alapul.

A 2009-ben kiadott **ASTM D6239-09** szabvány szerint, az uránt ivóvízből HDEHP tartalmú extraktív szcintillátorral választják el. Az uránt 0,01 M DTPA oldatból (pH 2,5 – 3,0) extrahálják, miközben a nem kívánatos ionokat DTPA komplexszel

maszkolják. Az urán-izotópokat nagy felbontású folyadékszintillációs α -spektrometriával határozzák meg.

A kelátos extrahálószer alkalmazásának hátránya, hogy a legtöbb kationos speciesz zavaró komponensként viselkedik az elválasztásban, és az elválasztások csak semleges vagy híg savas oldatokból valósíthatóak meg, ahol az aktinidákat nehéz oldatban tartani.

Az amin extrahálószer alkalmazásuk különböző anionok, köztük komplex anionok megkötésére. A tri-oktil-amin az egyik legismertebb extrahálószer, melyet a nukleáris technológiában régóta használnak pl. az uránérc-feldolgozásban. Analitikai alkalmazásai is ismertek, de szabványos eljárásban nem szerepel. Szerepét az analitikában a kromatográfiás technikában jól alkalmazható anioncserélő gyanták vették át.

Ioncserés elválasztások:

- Kationcserélő gyanták. A kationcserélőkre alapvetően azok a tulajdonságok jellemzőek, mint a kelátos extrahálószerre. A kationcserélő gyanták, tulajdonképp, tekinthetők szilárd fázisú kelátképzőknek.
- Anioncserélő gyanták. A legtöbb aktinida koncentrált savas közegben anionos komplexeket képez, mint amilyen pl. salétromsavas oldatban a $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ vagy sósavas közegben az $[\text{UO}_2(\text{Cl})_6]^{4-}$. Ezek a komplex anionok köthetők meg az anioncserélő gyantákon. A módszer aktinidákra nézve meglehetősen szelektív, mert viszonylag kevés fémion képes ilyen komplexek képzésére. A módszert a nukleáris technológiában régóta alkalmazzák. Urán kinyerésre anioncserélő gyantát használtak pl. hajdanában a kövágószőlősi (pécsi) uránérc-feldolgozóban is.

Urán és tórium. A tórium erősen kötődik anioncserélő gyantán 8M HNO_3 –ból, míg az U megfelelően nagy megoszlási hányadossal (D) U(VI) formában kötődik 9 M HCl-ből. Így az U könnyen elválasztható a Th-tól anioncserélő gyantával, de az U és a Th nem kötődik a gyantán ugyanabból a közegből. Ezt a tulajdonságot használják fel az U meghatározásánál víz, vizelet és talajminták esetében a **D3972-09**, **C1473-11** és **C1000-11** szabványos ASTM módszerekben. Az U-t 8M–9M HCl oldatból erősen bázisos anioncserélő gyantán kötik meg a minta feltárását és Fe-hidroxidos előkoncentrálását követően. Az U-t a gyantaoszlopról 0,1M–1M HCl oldattal eluálják. Talajminták esetében, a terhelő oldatból előzetesen el kell távolítani a Fe-t pl. a klorid komplex extrahálásával éterrel, mert különben a $\text{Fe}(\text{Cl}_6)^{3+}$ komplex ionok kiszorítják az U komplexeket a gyantáról.

A Pu α -spektrometriás elemzésére vonatkozó szabványos eljárások többsége is anioncserés elválasztáson alapul. Az **ASTM C 1001-05 (2005)** szabvány (Szabványos vizsgálati módszer plutónium radiokémiai meghatározására talajban α -spektrometriával) szerint, 10 - 50 g talajt tárnak fel salétromsav, folyosav, sósav keverékével. A Pu-ot anioncserélő gyantán kötik meg, majd α -forrást készítenek. Az **ASTM D3865-02 (2002)** (Szabványos vizsgálati módszer plutónium meghatározására vízben) szabvány szerint, a Pu-ot Fe-hidroxiddal együtt-leválasztják, majd a csapadékot feloldják, az oldat savasságát HNO_3 -val 8M-ra állítják és a Pu-komplexet szintén anioncserélő gyantaoszlopon kötik meg.

A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség ajánlott eljárását az 1989-ben kiadott Technical Report Series 295⁹ mutatja be. A Pu elválasztás anioncserélő gyantaoszlopon végzett kromatográfiás elválasztás. A legújabb ISO szabvány, az **ISO 18589-4** (Környezeti radioaktivitás mérése. Talaj. 4.rész. Pu izotópok mérése α -spektrometriával), melyet 2007-ben adtak ki, három különböző módszert ajánl a Pu meghatározására talajban: extrakciót HDEHP-vel, kromatográfiát erősen bázisos anioncserélő gyantán, extrakciós kromatográfiát TRU gyanta segítségével (utóbbi bemutatását lásd alább).

4.1. táblázat: Nemzetközi (ISO) és amerikai (ASTM) szabványok az egyes aktinidák meghatározására

Szabvány azonosítója-kiadás éve	Szabvány címe
ISO 18589-4 (2007)	Környezeti radioaktivitás mérése. Talaj. 4.rész. Pu izotópok mérése α -spektrometriával
ISO 11483 (2005)	Nukleáris üzemanyag technológia – Plutónium források készítése és ²³⁸ Pu / ²³⁹ Pu izotóp arány meghatározása α -spektrometriával
ASTM C 1001-05 (2005)	Szabványos vizsgálati módszer plutónium radiokémiai meghatározására talajban α -spektrometriával
ASTM D 3865-02 (2002)	Szabványos vizsgálati módszer plutónium meghatározására vízben
ASTM C 1205-07	Amerícium-241 radiokémiai meghatározása talajban α -spektrometriával
ASTM C 1475-05 (2010)	Szabványos útmutató ²³⁷ Np meghatározására talajban
ASTM D 3972-09x	Szabványos vizsgálati módszer urán -izotópok radiokémiai meghatározására vízben
ASTM D 6239-09	Szabványos vizsgálati módszer urán meghatározására ivóvízben nagy felbontású folyadékszcintillációs α -spektrometriával
ASTM C 1284-10	Szabványos eljárás aktinidák elektrokémiai leválasztásához α -spektrometriához
ASTM C 1163-08	Szabványos eljárás aktinida forrás készítéséhez α -spektrometriához neodímium fluoriddal
ASTM C 1561-10	Szabványos útmutató plutónium és neptúnium meghatározásához urán-hexafluoridban és U-ban dús mátrixban α -spektrometriával

A Th izotópok meghatározására vonatkozó nemzetközi szabványt nem találtam.

Összefoglalva megállapítható, hogy az aktinidák meghatározására vonatkozó szabványos eljárások általában egy-egy aktinida egyedi elválasztására adnak ajánlást, összetett eljárásokat egy kivétellel (ASTM C 1561-10) nem tartalmaznak. Az ajánlott eljárások általában a nukleáris kémiai technológiában jól ismert hagyományos oldószeres extrakción vagy ioncserén alapulnak. Az 1990-es években nagy lendületet kapott az extrakciós kromatográfiás módszerek fejlesztése többek közt az aktinida kutatásban, de ezek eredményei két kivétellel nem épültek be a 2000-es években kiadott szabványokba. Az egyik kivétel az ISO 18589-4

(2007) szabvány, mely három ajánlott módszer közül egyben a TRU gyantát ajánlja Pu elválasztásra, a másik kivétel az ASTM C 1561-10 szabvány, melyben UTEVA és TRU gyanták használatát ajánlják egy igen speciális célra, Pu és Np meghatározására UF₆-ban.

Célkitűzés:

A mintegy húsz éve tartó kutatásaink célja olyan összetett analitikai módszerek fejlesztése volt U, Th, Pu, Np, Am, Cm izotópok egymás melletti meghatározására, melyekben szelektív extrakciós kromatográfiás elválasztás(oka)t alkalmazunk, ezáltal egyszerűbb, gyorsabb, kevésbé eszköz- és munkaigényes eljárásokat valósítunk meg, mint amilyeneket a hagyományos/szabványos módszerekben használnak, miközben a módszer pontossága és megbízhatósága nem csökken, és törekszünk arra, hogy az eljárások - szervesen illeszkedő lépések révén - több elem egymás melletti elválasztására és elemzésére legyenek alkalmasak.

Előzmények:

Az 1990-es évek elején, amikor az aktinidák analitikájával kezdtem foglalkozni, alapvetően különálló eljárásokat alkalmaztak az egyes elemek elválasztására, melyeket a feladatok jellegének megfelelően néha megpróbáltak összevonni, hogy legalább a hosszadalmas mintafeltárást ne kelljen megismételni. A NAÜ ajánlott módszere „Pu és Am izotópok meghatározására élelmiszer és környezeti mintákból”, melyet 1989-ben adtak ki⁹, az alábbi lépésekből állt:

A megfelelően előkészített és nyomjelzett mintából Fe-hidroxidos előkoncentráció után 8M salétromsavas közegben a Pu-ot anioncserélő gyantán kötik meg, majd az oszlopot 9M HCl-val mossák a Th eltávolítására és a Pu-ot 9M HCl-0,1M NH₄I elegyével eluálják. Az effluensből az Am-ot és Cm-ot ismételt Ca-oxalát csapadékkal előkoncentrálik, a mátrixkomponenseket kation- és anioncserélő oszlopon kötik meg, majd az Am-ot és Cm-ot DDCP-vel (di-butil-N,N-di-etil-karbamil-foszfónát) extrahálják, és 2M salétromsavval visszaextrahálják, végül az Am-Cm frakciót a lantanidáktól anioncserélő gyantán ásványi savak és metanol elegyével választják el. A Pu és az Am-Cm frakciókból bepárlás után elektrolízissel α -forrásokot készítenek. Az eljárás megbízható és pontos, de végrehajtása – a minták feltáráshoz szükséges időt nem számítva is – több napot vesz igénybe, nagy mennyiségű reagensre van szükség a nagyméretű kromatográfiás oszlopokhoz, és nagy a módszer munkaigénye. A módszert kiegészítheti a ⁹⁰Sr elemzésére alkalmas Y extrakción alapuló eljárás. 1992-ben a NAÜ csernobili projektjében még mi is ennek a módszernek egy módosított változatát alkalmaztuk környezeti mintákban ⁹⁰Sr, ¹⁴⁴Ce és Pu meghatározására.¹⁰

Célkitűzésünk érdekében a továbbiakban olyan extrakciós kromatográfiás anyagokat kerestünk, amelyek több aktinida megkötésére és szelektív elválasztására kínálnak lehetőséget. Az 1990-es években már ismert volt Horwitznak és munkatársainak úttörő munkája az alábbi EK anyagok előállítására és vizsgálata terén: TEVA¹¹, UTEVA¹² és TRU¹³ gyanták.

Aktinidák extrakciós kromatográfiás elválasztási lehetőségei

- A TEVA gyanta¹¹ inert hordozóra (Amberchrom CG-71ms) felvitt kvaterner amin alapú folyékony anioncserélő, hatóanyaga az Aliquat 336 márkanévű keverék, mely oktil- és decil-aminból áll. A TEVA gyantát a IV oxidációs állapotú (TEtra VAlent) aktinidák elválasztására ajánlják. Az aktinidák megoszlási hányadosait TEVA gyantán salétromsavas és sósavas közegben az 4.2.a. ábrán mutatom be. Az ábrák a IV oxidációs állapotú Pu, Np, Th-ra, a VI oxidációs állapotú U-ra és a III oxidációs állapotú Am-ra vonatkoznak. Más oxidációs állapotú specieszekekről nincs adat.

A TEVA gyantán nagyon jól kötődik tömény HNO_3 oldatokból a Pu(IV), a Np(IV) és a Th, de az U és Am megkötésére a gyanta nem alkalmas. Tömény HCl-as közegből a Pu(IV), és a Np(IV) mellett az U kötődik, de ilyenkor a Th és az Am oldatban marad. A TEVA gyanta viselkedése – a vártak megfelelően – nagyon hasonlít az anioncserélő gyantákéhoz. Mivel az U és Th egyszerre nem köthető meg és az Am semmilyen közegből nem kötődik, így összetett aktinida elválasztásra a TEVA gyanta nem használható. Plutónium elválasztására környezeti mintákból a TEVA használatával 2007-ben publikáltunk egy eljárást¹⁴, amely azonban nem képezi a dolgozat tárgyát. (A továbbiakban a TEVA gyantát csak speciális esetben alkalmazzuk az Am tisztítására, nevezetesen Am-lantanida elválasztásra.)

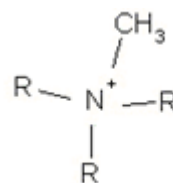
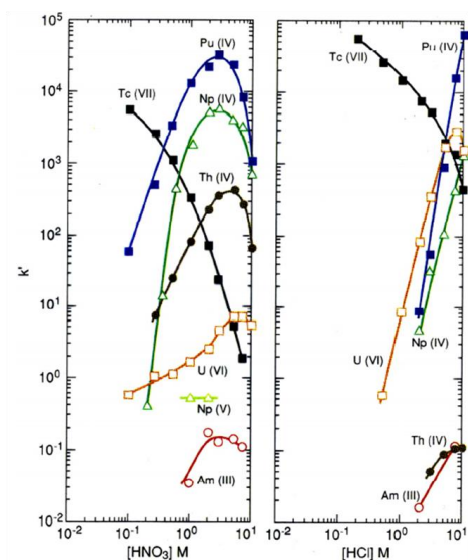
- Az UTEVA gyanta¹² inert hordozóra (Amberchrom CG-71ms) felvitt di-pentil-pentil foszfonát monodentát komplexképzőt tartalmaz. Az UTEVA-t a gyártók U és IV értékű (TEtra VAlent) aktinidák megkötésére ajánlják.

Az UTEVA-n koncentrált salétromsavból a Pu(IV), U(VI), Th és a Np(IV) egyaránt megköthető, bár a megoszlási hányados nem éri el az 1000-et. Tömény sósavas oldatokban a felsorolt specieszek hasonló erősséggel kötődnek (a Pu nem szerepel az ábrán, de tulajdonságai a vártak megfelelőek), a sósav hígításával a megkötött komplexek könnyen eluálthatók. Az Am egyik közegből sem kötődik az UTEVA-n (3.2.b. ábra). Mivel számos minta fontos komponense a Fe, amely erős $\text{Fe}(\text{Cl})_4^-$ komplexeket képez, de nitrát komplexei nem jelentősek, ezért a Fe kizorító hatásának megakadályozására olyan elválasztási sémát terveztünk, melyben 8M HNO_3 -ból kötjük meg közösen a felsorolt aktinidákat, majd a HCl koncentráció csökkentésével eluáljuk a komponenseket egyenként/csoportokban. Ezen az elven alapuló aktinida elválasztási eljárásunkat a 4.2. fejezetben mutatjuk be.

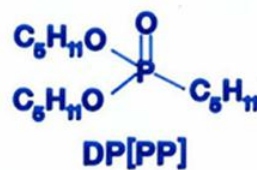
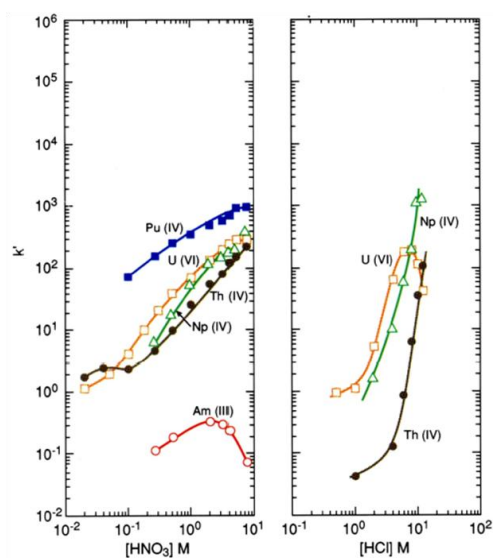
A TRU gyanta¹³ inert hordozón (Amberlite XAD-7) TBP oldatából megkötött oktil(fenil)-N,N-di(i-butil)-karbamoil-metil-foszfin oxidot (CMPO) tartalmaz, mely bidentát komplexképző, a két kötőhelyből, melyet a CO és a PO csoport képvisel, fakad a nagyfokú specifikusság az aktinidákra. A TRU gyanta egyaránt alkalmas a III, IV és VI oxidációs állapotú aktinidák megkötésére 1M-nál töményebb salétromsavas közegből, de az Am(III) megoszlási hányadosa optimális esetben (1-3M HNO_3) is csak 100 körüli. Az Am megkötődése szempontjából korlátozó tényező, hogy a Fe^{3+} nitrát komplexe tömény savas oldatból erősen kötődik a gyantán és így kizorítja a gyengébben kötődő komplexeket, elsősorban az Am-ot. Tömény sósavas közegből a IV és VI oxidációs állapotú aktinidák jól kötődnek, de a III értékűek egyáltalán nem kötődnek. Érdeemes megjegyezni, hogy a megoszlási hányados görbék sósavas közegben lényegesen meredekebbek mint salétromsavban, ami kiváló lehetőséget

kínál az aktinidák elúciójára a sósav hígításával (4.2.c. ábra). Ezen az elven alapuló aktinida elválasztási eljárásunkat a 4.3. fejezetben mutatjuk be.

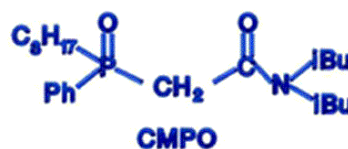
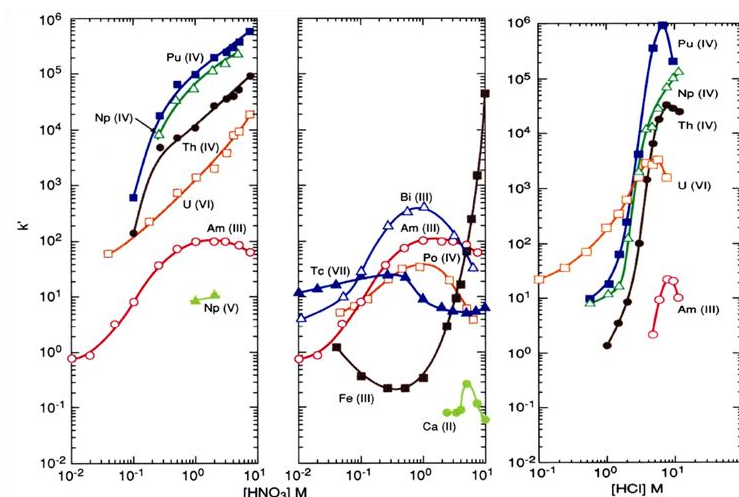
4.2.ábra: Aktinidák megoszlási hányadosai (kapacitásfaktorok) TEVA, UTEVA és TRU gyantákon HNO_3 -as és HCl -as közegben (www.eichrom.com)



a) TEVA gyanta



b.) UTEVA gyanta



c) TRU gyanta

A fenti ismeretek birtokában összetett aktinida elválasztási eljárások kidolgozásához az UTEVA és a TRU gyantákat választottuk. Kezdetben arra törekedtünk, hogy a TRU gyanta különleges Am(Cm) megkötő képességét csak az Am(Cm) meghatározásában hasznosítsuk, hogy a hagyományos analitikai eljárások legbonyolultabb részét kiválthassuk egy szelektív és ez által lényegesen egyszerűbb módszerrel. Ezekről a kutatásainkról 1996-1997-ben publikált írásainkban^{15,16} számoltunk be. A kutatások következő szakaszában az UTEVA gyanta használatával a Pu, U, Th, Np elválasztására dolgoztunk ki egy olyan eljárást, amely kizárólag UTEVA gyanta használatára épült. Az Am(Cm) feldolgozására megtartottuk a TRU gyantán kidolgozott módszert. Eredményeinket először 2002-ben publikáltuk¹⁷, illetve később 2009-2010-ben további fejlesztésekkel egészítettük ki^{18,19}. Végül kidolgoztunk egy gyors módszert az összes aktinida meghatározására kizárólag a TRU gyantát használva, mely kis minták elemzésére alkalmas pl. baleseti helyzetben. Ezeket az eredményeinket 2009-ben^{20,21} és 2013-ban²² jelentettük meg. A kísérleti munka bemutatásánál a kutatások három szakaszát fogom részletezni.

Összetett eljárások aktinidák meghatározására az irodalomban:

Összetett radiokémiai eljárásokat gyakran használnak részben abból a célból, hogy egy elem elválasztásánál nagy tisztaságot/dekontaminációs faktorokat érjenek el, részben azért, hogy több elemet válasszanak el egyetlen minta aliquotból. Az előbbi célkitűzés igen időszerű ICP-MS mérés technika esetén. A sokféle módszer ismertetésére itt nincs lehetőség, de ilyen eljárásokat részletesen bemutattunk 2011-ben kiadott irodalmi összefoglalónkban⁴. Az összetett eljárásokban az ioncserés, a folyadék-folyadék extrakciós (FFE) és az extrakciós kromatográfiás (EK) lépések különböző együttesét használják, a fenti összefoglalóban az alábbi eljárás-kombinációkat mutattuk be:

- anioncserélő gyanta – anioncserélő gyanta,
- anioncserélő gyanta – TEVA gyanta,
- anioncserélő gyanta – UTEVA gyanta,
- anioncserélő gyanta – TRU gyanta – TEVA gyanta,
- anioncserélő gyanta – kationcserélő gyanta,
- FFE TOPO – UTEVA gyanta – TRU gyanta,

FFE TOPO – TRU gyanta – TEVA gyanta,
 FFE TOPO – TEVA gyanta – TRU gyanta – TEVA gyanta,
 FFE TOPO – FFE HDEHP,
 UTEVA gyanta – TRU gyanta,
 TEVA gyanta – TRU gyanta,
 TEVA gyanta – UTEVA gyanta,
 TEVA gyanta – DGA gyanta,
 TEVA gyanta – UTEVA gyanta – TRU gyanta,
 TEVA gyanta – TRU gyanta – UTEVA gyanta,
 TEVA gyanta – TRU gyanta – DGA gyanta.

Megjegyzés: TOPO = t-oktil-foszfin-oxid, DGA = di-glikol-amid

Az általunk javasolt összetett eljárások különlegessége, hogy alapvetően egy extrakciós kromatográfiás gyantával oldjuk meg 4-5 aktinida elem elválasztását.

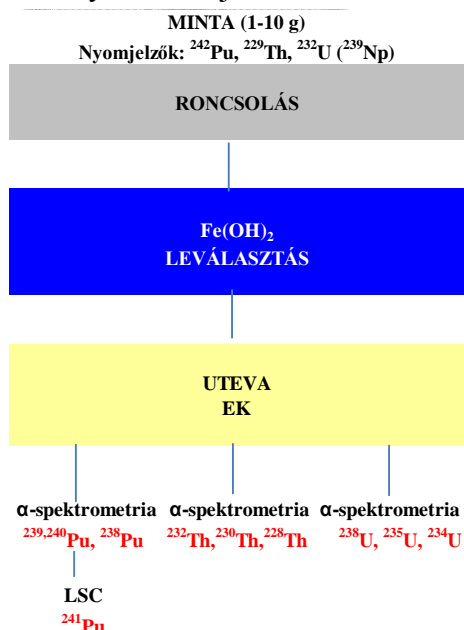
4.2. Aktinidák elválasztási eljárásainak fejlesztése UTEVA gyanta használatával

Az 1990-es évek közepétől foglalkoztunk az aktinidák elválasztásával. A fent ismertetett szempontok szerint két EK gyanta, az UTEVA és a TRU gyanta segítségével négy (U, Th, Pu, Np) illetve hat aktinida (U, Th, Pu, Np, Am, Cm) párhuzamos elválasztását kívántuk megoldani úgy, hogy a gyantákon megfelelő közegben az összes elemet megkötjük, majd azokat az eluensek változtatásával egyenként vagy csoportosan eluáljuk. A kísérletek tervezésénél kiinduló információkat Horwitz és munkatársainak mérései szolgáltatták (4.2.b. ábra), melyek azonban csak egy-egy oxidációs állapotra vonatkoztak. A módszer-fejlesztés során nyomjelzőket tartalmazó modelloldatokkal, majd valódi minta oldatokkal dolgoztunk. Többségében α -sugárzó izotópokról lévén szó, az eljárás közben nem tudtuk az egyes aktinidák útvonalát követni, hanem csak az eljárás végén elemeztük meg az α -forrásokat, amiből a kitermeléseket és a dekontaminációs tényezőket (a szennyező komponensek kitermelését) számoltuk. Mindig csak az egész folyamatot tudtuk értékelni, a közbeni lépésekkel kapcsolatban csak spekulációink voltak. Így érthető, hogy egy-egy módszer kidolgozása és tesztelése különböző mátrixokon néha több éves munkát igényelt. Az igazi problémát az jelentette, hogy az elválasztási paraméterek az aktinidák adott oxidációs állapotára vonatkoznak, ami a kromatográfiás rendszerben megváltozhat. Amíg adott összetételű oldatban - a termodinamika és a kinetika paramétereinek a függvényében – több-kevesebb sikerrel beállítható egy aktinida konkrét oxidációs állapota, addig egy kromatográfiás rendszerben ez a gyanta és más aktinidák redox hatása miatt megváltozhat. Különösen nehéz a közbeni oxidációs állapotok beállítása, mint például a Pu(IV)-é, amely könnyen tovább oxidálódhat Pu(VI)-tá vagy redukálódhat Pu(III)-má.

4.2.1. Módszer a Pu, U és Th elválasztására UTEVA gyanta használatával

Az UTEVA gyanta használatával kialakítottunk egy viszonylag egyszerű eljárást, melynek folyamatábráját a 4.3. ábrán, főbb lépéseit a 4.2. táblázatban mutatom be.

4.3.ábra: Az UTEVA elválasztás folyamatábrája



4.2. táblázat: A Pu, Th, Np, U elválasztás UTEVA gyantán

UTEVA oszlop: belső átmérő 4 mm,
töltethossz 40 mm
terhelés: 8M HNO₃ – 0,1M Fe(NO₃)₃,
10-100 mL
mosás: 8M HNO₃ – 0,1M Fe(NO₃)₃,
10 mL
8M HNO₃, 5 mL
9M HCl, 3 mL
Pu elúció: 9M HCl-0,1M NH₄I, 15 mL
Th-Np elúció: 4M HCl, 10 mL
U elúció: 0,1M HCl, 20 mL
Az oszlopon az oldatok átfolyása
gravitációs, áramlási sebesség 1-2
mL/perc.

A Fe(NO₃)₃ kisózószer a nitrát koncentrációt tovább növeli a savasság növelése nélkül. Választásunk elsősorban azért esett a Fe-nitrátra az ismertebb Al-nitrát helyett, mert a legtöbb minta tartalmaz vasat, amelyet egy előzetes Fe-hidroxidos elválasztásban fel lehet használni az aktinidák előkoncentrálására és a kromatográfiában kisózószerként is működik. Az eljárásban nincs oxidációs állapot beállítás.

Az α-forrásokat a frakciókból NdF₃ mikrocspadékos leválasztással készítjük. Ehhez a Pu frakciót előbb be kell párolni, majd salétromsavas oxidációval a jódot elpárologtatni, majd 50 µg-nyi Nd³⁺-iont tartalmazó oldat és folyosav adagolásával csapadékot képezni. A NdF₃ csapadékkal csak a III és IV oxidációs állapotú aktinidák válnak le, ezért a Pu tartalmú oldathoz célszerű redukálószer, pl. Mohr-sót adni. A Th- frakcióból közvetlenül készíthető NdF₃ mikrocspadékkal α-forrás. A forráskészítésnél mindig redukálószer is használunk a IV-esnél magasabb oxidációs formában is előforduló aktinidák leválasztásánál. Az U α-forrását TiCl₃ redukálószer feleslege mellett készítjük HCl-as oldatból szintén NdF₃ mikrocspadékos leválasztással. A mintában a Pu, Th, U izotópok aktivitáskoncentrációját az izotóphígítás elve alapján, a kémiai kitermelésekkel korrigálva határozzuk meg a nyomjelző izotópok kezdeti és végső aktivitása alapján. A Pu α-forrásban az α-spektrometriás mérés után a β-bomló ²⁴¹Pu aktivitása is meghatározható. A folyadékszintillációs mérési módszert egy 1998-ben megjelent dolgozatunkban²³ ismertettük.

A módszert radioaktív hulladékból és környezeti mintákból készített referenciaanyagok mérésével validáltuk¹⁶. Példaként bemutatom az EU 1995-ben “Inventory and Characterization of Important Radionuclides for Safety of Storage and Disposal” c. nemzetközi projektjében (F12W-0034)²⁴ szervezett összemérés eredményeit, melyeket egy kimerült atomerőművi ioncserélő gyanta mérésével kaptunk. Az összemérésben öt nemzetközi laboratórium vett részt és referenciaértéknek a mért értékek átlagát tekintették.

4.3. táblázat: Kimerült ioncserélő gyanta elemzése nemzetközi összemérés keretében

Izotóp	Kitermelés	Aktivitáskoncentráció				Mért/ referencia
		Mért érték		Referencia/információs érték		
		Bq/kg	1 σ, Bq/kg	Bq/kg	1 σ, Bq/kg	
²³⁸ Pu	70	1,17E+04	± 1,60E+02	1,26E+04	± 1,57E+03	0,93
^{239,240} Pu	70	8,54E+03	± 1,20E+02	8,57E+03	± 6,80E+02	1,00
²⁴¹ Pu	70	2,86E+05	± 1,57E+02			
²³⁷ Np	72	1,79E+00	± 1,90E-01			
²⁴¹ Am	82	1,68E+04	± 2,29E+02	1,97E+04	± 5,71E+01	0,85
²⁴⁴ Cm	82	8,85E+03	± 1,24E+02			
²³⁴ U	63	2,60E+01	± 1,40E+00	2,98E+01	*	
²³⁵ U	63	2,70E+00	± 5,00E-01	9,30E-01	*	
²³⁸ U	63	7,10E+00	± 6,00E-01	9,84E+01	*	

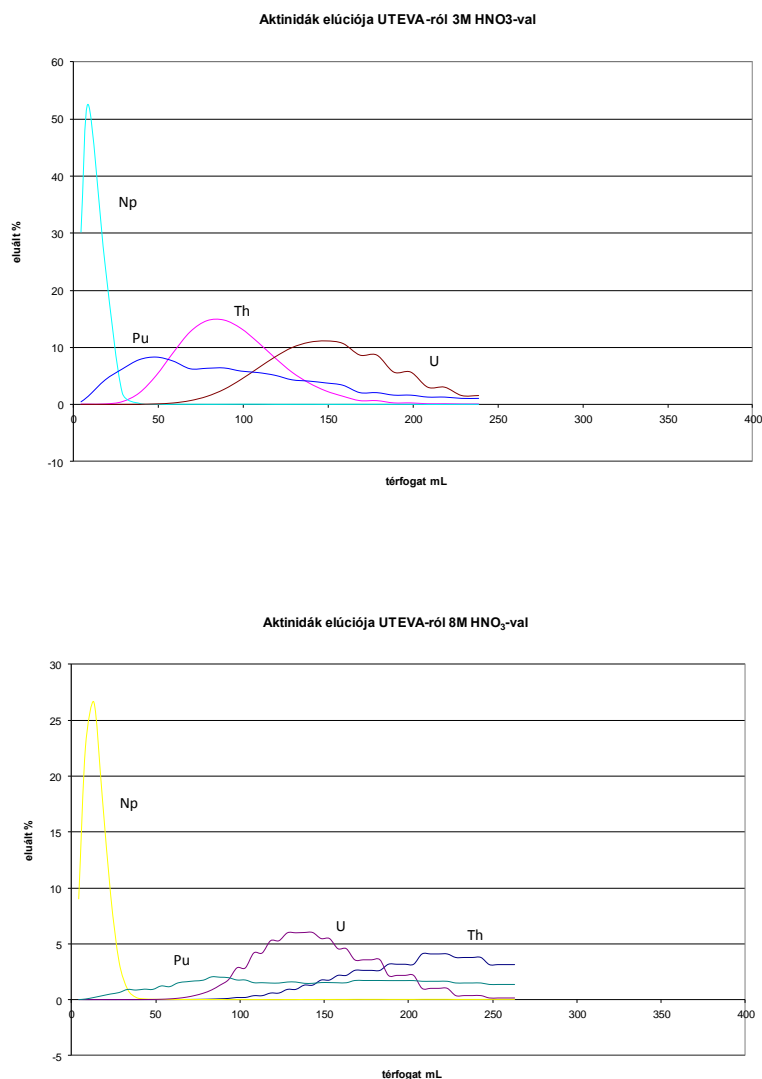
* információs érték (nem referencia érték)

Az alkalmazott módszer megfelelt a fent leírtaknak. Oxidációs állapotot nem állítottunk. Az Am-Cm elemzést a későbbiekben leírt módszerrel végeztük (4.3. fejezet). A Np elemzést a következő pontban mutatjuk be.

A kitermelések minden esetben 50 % felettiek voltak, ami rutin célokra megfelelőnek tekinthető. Látszik a táblázatból, hogy az U (és a Np) mérésére a laboratóriumok nem voltak megfelelően felkészülve, ezért nem sikerült egyértelmű referencia értékeket definiálni. A fenti eredményeket 1 g ioncserélő gyanta feldolgozásával kaptuk. Környezeti mintákból (hamuból) általában 5-10 g-ot dolgoztunk fel.

Évekkel később módunkban volt, hogy az aktinidák kromatográfiás viselkedését az UTEVA gyantán „in situ” határozzuk meg modelloldatokkal és nyomjelzett valódi minta-oldatokkal. Az oszlopról eluált frakciókat tömegspektrometriás (ICP-MS) módszerrel elemeztük²⁰. Nyomjelzőként ²³⁹Pu-ot, ²³⁷Np-ot, ²³³U-t és ²²⁹Th-ot használtunk. Így vizsgáltuk egyidejűleg a Pu, Np, U és Th elúcióját 3M és 8M HNO₃-ból (4.4.a. és b. ábra), valamint redox szerek hatását a kromatogramokra.

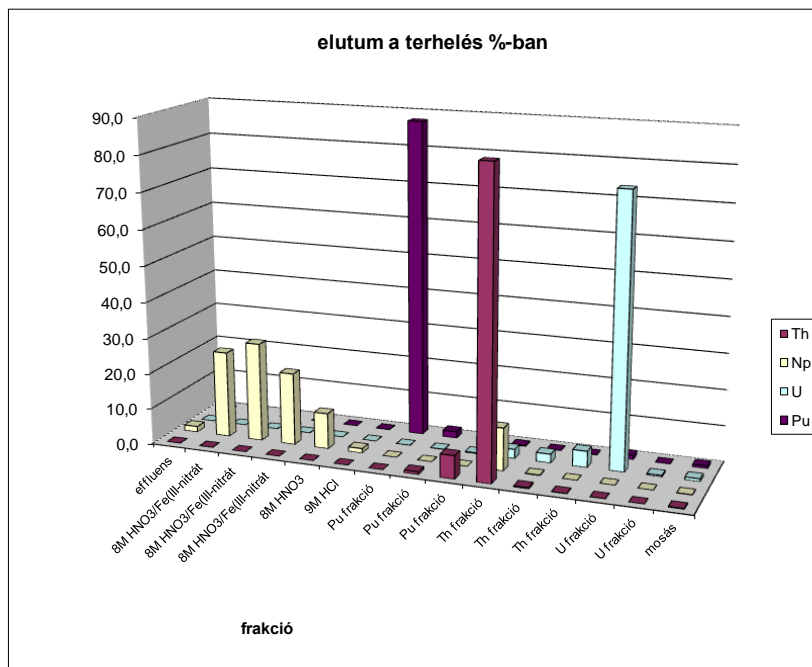
- 4.4. ábra: Pu, Np, U és Th elúciós kromatogramja UTEVA gyantán 3M és 8M HNO₃-val oxidációs állapot beállítása nélkül (oszloptérfogat 1 mL)



Az ábrák jól mutatják, hogy oxidációs állapot beállítása nélkül a Np valószínűleg Np(V) formában van, ezért nem kötődik, a salétromsav koncentráció 8M-ra növelésével nőnek a retenciós térfogatok. A Pu szivárgása 3M HNO₃-ban jelentős, de 8M savban már csökken, és igen érdekes, hogy az U és a Th kötése erőssége megfordul 3M illetve 8M savban. Ezek alapján megállapítottuk, hogy 8M HNO₃-ból kötve meg az aktinidákat, a Np esetében jelentős veszteségek lehetnek, de a módszer oxidációs állapot beállítása nélkül is használható Pu, U és Th elválasztásra, amint ezt korábban az α -spektrometriás mérések is mutatták. A 4.2. táblázatban bemutatott elválasztási sémánk szerint is elvégeztünk egy kromatográfiás modell-kísérletet ICP-MS detektálással és a 4.5. ábra szerinti eredményeket kaptuk.

A kromatográfiás elválasztás szerint, előzetes oxidációs állapot beállítása nélkül az ajánlott protokollnak megfelelően jó kitermeléssel (>80%) választható el egymástól a Pu, a Th és az U.

- 4.5. ábra: Pu, Np, U és Th viselkedése UTEVA gyantán a 4.2. táblázatban bemutatott elválasztási protokoll szerint (terhelés oxidációs állapot beállítása nélkül, oszlophossz 40 mm)



4.2.2. Az UTEVA gyantán végzett elválasztás kiterjesztése a Np meghatározására

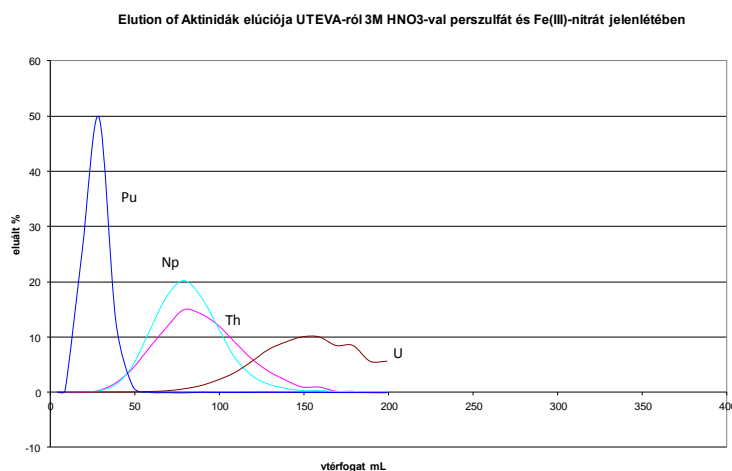
Az ICP-MS detektálás mellett végzett modellkísérletek (4.5. ábra) azt mutatták, hogy oxidációs állapot beállítása nélkül végezve az elválasztást, a Np jelentős mértékben megkötődés nélkül az effluensbe kerül, ami arra utal, hogy a Np V-ös oxidációs állapotban van, és adott körülmények között nem határozható meg UTEVA használatával..

Az aktinidák együttes és különösen a Np megkötődésének javítása érdekében számos kísérletet végeztünk a terhelő és mosó oldatokhoz adott redox szerek használatával és a redox körülmények változtatásával (hőmérséklet, reakció idő). Az alapgondolatunk az volt, hogy állítsuk be a legmagasabb (VI vagy IV) oxidációs állapotát az aktinidáknak (Ac), mert az erős oxidálószerrel feltételezhetően beállítható, és az Ac(VI) erős komplexképző. (Tehát nem a Pu nehezen stabilizálható közbelső IV oxidációs állapotát próbáltuk beállítani, ami közben gyakran a Np komplexet nem képező V oxidációs állapota alakul ki.) Feltételeztük továbbá, hogy az Am is oxidálható Am(VI)-tá, ami megköthető a gyantán.

Az alábbi oxidálószerket próbáltuk ki: 0,1M KBrO₃/1M HNO₃, 0,1M KMnO₄/1M HNO₃, 0,1M (NH₄)₂S₂O₈/1M HNO₃, 0,1M (NH₄)₂S₂O₈/1M HNO₃/Ag⁺ katalizátor, és vizsgáltuk a NaNO₂-et is különböző körülmények között. Az oxidációs állapot beállítása után a lehűtött oldatokhoz 65% HNO₃-at adva állítottuk be a 8M HNO₃ koncentrációt. A vizsgálatok eredményeiről több cikkben is beszámoltunk^{16,17}.

A nitrit és a perszulfát reagensek hatását a kromatogramokra sikerült modelloldatokkal is vizsgálnunk ICP-MS mérés technikát alkalmazva²⁰. Példaként bemutatom a 4.6. ábrán a perszulfát jelenlétében felvett kromatogramot.

4.6. ábra: Pu, Np, U és Th elúciós kromatogramja UTEVA gyantán 3M HNO₃-val ammónium-perszulfát oxidálószer jelenlétében (oszloptérfogat 1 mL)



Az ábrát a 4.4.a. ábrával összevetve szembe tűnő, hogy a Np megkötődése az oxidálószer jelenlétében olyan jó lett mint a Th-é, feltételezhető tehát, hogy a nem kötődő Np(V) oxidációs állapota megváltozott, vagyis oxidálódott Np(VI)-tá, melynek azonban kisebb a megoszlási hányadosa az U(VI)-énál. Ugyanakkor a korábban viszonylag jól kötődő Pu hamar eluálódik, ami valószínűleg annak tulajdonítható, hogy az oszlopon a Pu a nem kötődő V formában van. Ennek egyik magyarázata az, hogy a Pu(IV)-et csak Pu(V)-ig sikerült oxidálni, másik magyarázata az, hogy a már feloxidált Pu(VI) az oszlopon redukálódott Pu(V)-ig. Ezt bizonyítja az az érdekes színreakció, amely a perszulfátos rendszerhez indikátorként adott KMnO₄-tal történik: A lila színű terhelő oldat az UTEVA oszlopon áthaladva elszíntelenedik, ekkor az MnO₄⁻ redukálódik Mn²⁺-vé, majd az effluensben néhány másodperc alatt újra megjelenik a rózsaszín szín, vagyis a perszulfát feleslege visszaoxidálja a MnO₄⁻-ot (az oszlopon egyik sem kötődik). Hasonló folyamatnak kell játszódnia az UTEVA oszlopon a nehezen oxidálható Pu- ionokkal is. Az ICP-MS vizsgálatok alapján arra az igen fontos következtetésre jutottunk, hogy az aktinidák oxidációs állapota a szerves gyanta redukáló hatása miatt az oszlopon in situ megváltozhat. Ezt a jelenséget más gyantákkal is észleltük – különböző mértékben.

Az UTEVA gyantán különböző körülmények között végzett kromatográfias elválasztásokból kiszámoltuk az aktuális megoszlási hányadosokat. Így nemcsak a Horwitz és munkatársai által egy-egy oxidációs állapothoz, hanem az aktinidák különböző oxidációs állapotaihoz tartozó megoszlási hányadosokat is megadtuk, melyek alapján lényegesen pontosabban tervezhetők az elválasztás kísérleti körülményei. Az eredményeket a 4.4. táblázatban foglaltuk össze.

4.4.táblázat: Aktinidák megoszlási hányadosa UTEVA gyantán kromatográfiás kísérletekből számolva. A táblázatban láthatók Horwitz¹¹ eredményei is egy-egy oxidációs állapotra vonatkozóan.

Megoszlási hányados (gyanta k' kapacitás faktor)								
UTEVA	3M HNO ₃ Horwitz szerint	3M HNO ₃	3M HNO ₃ perszulfát Fe(III)-nitrát	3M HNO ₃ NaNO ₂ Fe(III)-nitrát	8M HNO ₃ Horwitz szerint	8M HNO ₃	8M HNO ₃ perszulfát Fe(III)-nitrát	8M HNO ₃ Fe(III)-nitrát
Pu(IV)	500	111	>175		800	>200		
Pu(V)		63	42			111	56	
Pu(VI)		208						
Np(IV)	200				500			
Np(V)		21		28		21		36
Np(VI)			104				111	
Th(IV)	70	111	111	104	300	306	250	>200
U(IV)								
U(VI)	200	208	222	>175	400	181	181	>200
Am(III)	0,3				0,08			
Am(VI)								

A kromatográfiás kísérletekkel – a batch technikával szemben - jól megkülönböztethetők a különböző oxidációs állapotok.

Az aktinidák együttes meghatározásához végül legmegfelelőbb oxidálószernek a 0.1M (NH₄)₂S₂O₈/1M HNO₃/Ag⁺ katalizátor kombinációt találtuk. Megállapítottuk, hogy így a Np(VI) mellett a Pu(VI) és az Am(VI) is kialakul a savas oldatokban. A Np oxidálásához Ag⁺ katalizátorra nincs szükség, de a Pu(VI) oxidációs állapotban tartása az oszlopon csak így oldható meg. Bebizonyítottuk, hogy oldatokban 0.1M (NH₄)₂S₂O₈/1M HNO₃/Ag⁺ katalizátor jelenlétében az Am is oxidálható, de a gyanta hatására azonnal redukálódik – feltételezhetően Am(III)-má, így az Am nem köthető meg az EK gyantákon. Az Am meghatározásához tehát más módszert használtunk (lásd a 4.3. fejezetben). A KBrO₃ és a KMnO₄ mint gyengébb oxidálószernek használatát a kromatográfiában elvetettük. Amúgy is gondot okozott a reagensből (vagy a Mn tartalmú oldatokból) kiváló MnO₂. Az irodalomban elterjedt NaNO₂ reagensről ICP-MS vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a Pu megkötődést valóban elősegíti valószínűleg a jó komplexképző Pu(IV) állapot stabilizálásával, de a Np jelentős hányadban valószínűleg Np(V) formában marad, ami nem kötődik az UTEVA-n. (Később találtunk olyan megoldást, amikor a Pu-ot és a Np-ot egymás mellett IV oxidációs állapotban tartottuk nitrit jelenlétében, lásd a 4.3. fejezetben).

A Pu, Np, U és Th elválasztására UTEVA gyantával kidolgozott módszert atomerőművi radioaktív hulladékok, lúgos bepárlási maradékok és savas dekontamináló hulladékok vizsgálatával teszteltük^{18,19}. Általában 100-100 mL sűrítményt dolgoztunk fel. A mintákhoz nyomjelzőket (²⁴²Pu, ²³⁹Np, ²³²U-²²⁸Th) adtunk, a szerves komponenseket nedves feltárással roncsoltuk. Az aktinidákat redukzív közegben Fe(OH)₂ csapadékkal együttleválasztva koncentráltuk, majd az oxidációs állapot (0.1M (NH₄)₂S₂O₈/1M HNO₃/Ag⁺ katalizátor) és a savasság (8M HNO₃) beállítása után vittük az oldatot az UTEVA gyantaoszlopra és a kromatográfiát a 4.2. táblázatban leírt protokoll szerint végeztük. A Np és a Th közös

frakcióban jelenik meg, melyek szükség esetén egyszerű mikrocsapadékos eljárásban elválaszthatók.

Meghatároztuk a teljes módszer átlagos kémiai kitermeléseit oxidációs állapot beállítással 10 minta elemzésekor (4.5. táblázat). Az oxidációs állapot beállítása nélkül a fenti módszert korábban rendszeresen használtuk hasonló összetételű minták Pu és U tartalmának mérésére. Húsztíz minta elemzésével kapott átlagos kémiai kitermeléseket szintén a 4.5. táblázatban mutatom be. A Th meghatározása ilyen mintákban általában nem feladat, de a Th kitermelést az oxidációs állapot beállítása nem befolyásolja, értéke általában >70%.

4.5. táblázat: Kémiai kitermelések folyékony radioaktív hulladékok elemzésekor UTEVA gyanta használatakor

Kitermelés %	mintaszám	Pu	Np	U	Th
oxidációs állapot állítása nélkül	20	69		54	>70
ammónium-perszulfát/Ag+ oxidálószer adagolásával	10	82	80	65	>70

Az elválasztási eljárás során kapott Pu, U és Th frakciók általában megfelelő tisztaságban tartalmazták az egyes elemeket, és belőlük a korábban leírt mikrocsapadékos módszerrel α -forrásokat készítettünk, melyeket α -spektrométerekkel elemeztünk. A spektrumokból a nyomjelző és a meghatározandó izotóp csúcsai alapján határoztuk meg az aktivitásokat. Így elemeztük a $^{239,240}\text{Pu}$ -ot (közös csúcsuk alapján, mely hagyományos α -spektrometriával nem bontható fel), a ^{238}Pu -ot, a ^{238}U -t, a ^{235}U -t, a ^{234}U -t, a ^{232}Th -ot, a ^{230}Th -ot, a ^{228}Th -ot.

A Np kémiai kitermelését U aktiválásával előállított ^{239}Np nyomjelző (4.2.3. pont) γ -spektrometriás mérésével határoztuk meg. A ^{237}Np -ból készíthető α -forrás, de a minták tipikusan igen kicsi aktivitása miatt és az α -spektrometria ^{237}Np -ra nézve relatíve magas detektálási határa miatt a ^{237}Np -ot általában a nagyobb érzékenységű ICP-MS technikával határoztuk meg. A meghatározás fő zavaró komponense a ^{238}U (a Th izotópok nem zavaróak), melyet a minták (környezeti és nukleáris minták egyaránt), melyet a minták általában nagyságrendekkel nagyobb mennyiségben tartalmaznak mint a ^{237}Np -ot. Ezért a Np frakciót további tisztításnak vettük alá. A 4M HCl-as oldatot 37%-os HCl-val 9M-ra savanyítottuk és egy újabb UTEVA oszlopon kötöttük meg a Np-ot és az U-t, majd a Np-ot szelektíven eluáltuk 4M HCl-val, ami bepárlás és hígítás után már közvetlenül bejuttatható az ICP-MS berendezésbe.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az UTEVA gyantán végzett elválasztást ammónium-perszulfát/Ag+ oxidálószer adagolásával sikerült a Np elemzésére is kiterjeszteni és a Pu és U kitermelését sikerült szignifikánsan javítani. Megállapítottuk, hogy az Am elválasztása az UTEVA gyantán nem oldható meg. A Np frakciót újabb UTEVA oszlopon tisztítottuk meg.

4.2.3. Az UTEVA gyantán végzett elválasztás kiterjesztése a ^{93}Zr meghatározására

A ^{93}Zr hosszú felezési idejű, tisztán β -bomló izotóp (1.1. táblázat), mely hasadási termék és egyben a Zr aktiválási terméke is, így a Zr burkolatú UO_2 fűtőelemekkel üzemelő termikus reaktorokban és ezáltal a radioaktív hulladékokban, esetleg a környezetben is előforduló nehezen mérhető radioizotóp. Az aktinidák UTEVA gyantán való viselkedésének szisztematikus vizsgálata során vettük észre, hogy a Zr a Np-mal együtt mozog a kromatográfiás eljárásban. Ezért célul tűztük a módszer kiterjesztését a Zr elválasztására és a ^{93}Zr tömegspektrometriás (ICP-MS) meghatározására.

A módszer minimális változtatásával és a méréstechnika kidolgozásával sikerült pontos és megbízható méréseket végezni, az eredményeket egy 2010-ben megjelent cikkben¹⁹ foglaltuk össze. A következő módosításokat hajtottuk végre az aktinidák elválasztására vonatkozó módszerünkön, melyben UTEVA gyantát használunk és az oxidációs állapotot ammónium-persulfát/Ag⁺ oxidálószerrel állítjuk be:

- Nyomjelző izotópként hordozómentes ^{95}Zr -öt (felezési ideje 64 nap, jól mérhető γ -sugárzást emittál) adtunk a mintához, melyet U neutronbesugárzásával állítottunk elő, majd UTEVA gyantán tisztítottunk meg. A módszer előnye, hogy egy besugárzással és elválasztással ^{95}Zr és ^{239}Np nyomjelzőt is kapunk.
- A mintát nedves savas feltárás után feloldjuk és vegyes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ és $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ csapadék leválasztással koncentrálnak közösen az aktinidákat és a Zr-ot. A Zr leválás jó hatásfokának biztosítására a leválasztást pH 9-10 mellett kell elvégezni a szokásos pH 7 helyett.
- Mivel a $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ salétromsavban rosszul oldódik, ezért a csapadékot előbb folyssavval kell feloldani, majd bepárlás után óvatosan kell átalakítani nitrát formává 65% salétromsavas bepárlással.
- A terhelőoldatot ugyanúgy készítjük, mint az aktinidák elválasztásánál, vagyis az oldat 8M HNO_3 , melyhez ammónium-persulfát/Ag⁺ oxidálószer adunk. Az esetleges nyomnyi fluorid megkötésére a mintához néhány mg bórsavat adunk, mely BF_4^- komplexet képez, ami az elválasztást nem zavarja. Ezután az elúciós protokoll megegyezik a 4.2. táblázatban leírttal. A 4M HCl elutum tartalmazza a Np-ot és a Zr-ot is.
- Az ICP-MS mérés által megkövetelt nagyfokú tisztaság elérése érdekében a Np-Zr frakciót újabb UTEVA oszlopon megtisztítjuk, de az elválasztást közvetlenül HCl-as közegből végezzük: terhelés és mosás 9M HCl-val, a Zr-Np frakciót ismét 4M HCl-val eluáljuk.
- A tisztított Zr-Np frakciót óvatosan bepároljuk és 0,5M HCl-ban vesszük föl az ICP-MS méréshez. Az ICP-MS mérésben a Zr és a Np egymást nem zavarja.
- A Zr (és a Np) kémiai kitermelését a Zr-Np forrás γ -spektrumából határozzuk meg.
- Mivel ^{93}Zr standard semmilyen formában, sem oldatként, sem referenciaanyagként nincs forgalomban, ezért a módszer pontosságát kétlépéses izotóphígításos eljárásban ^{96}Zr stabil izotópban dúsított Zr és természetes izotóp összetételű stabil Zr standard oldat segítségével határoztuk meg. Mértük a $^{91}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$, $^{92}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$, ($^{93}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$), $^{94}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$, $^{96}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$

izotóparányokat ICP-MS módszerrel a Zr standardben, a ^{96}Zr -ban dúsított Zr oldatban és ezek keverékében, ebből számoltuk az oldatokban a Zr izotópok összetételét, az atomsúlyt és a ^{96}Zr -ban dúsított Zr oldatban a Zr koncentrációját. Majd szintén izotóphígítással az ismeretlen minta Zr koncentrációját határoztuk meg az immár ismert összetételű ^{96}Zr -ban dúsított Zr oldattal végezve a hígítást. Végül az ismeretlen minta mért $^{93}\text{Zr}/\text{Zr}$ izotóparányából számoltuk a ^{93}Zr koncentrációját. Az eredményekről nemrég számoltunk be egy nemzetközi konferencián²⁵.

Az aktinidák és a ^{93}Zr UTEVA gyantán végzett kémiai elválasztásának és meghatározásának a teljes folyamatábrája az 1.2. ábrán látható. A módszerrel a Zr kitermelés – a kezdeti nehézségek után, melyet a Zr hidrolízise és oldhatatlansága okozott – már 90% körüli értéket ért el. A ^{93}Zr koncentráció-mérés pontossága tipikusan 7-9 % volt.

4.2.4. Alkalmazási példák az aktinidák és a ^{93}Zr meghatározására UTEVA gyantán végzett EK elválasztással

A módszer különböző változatait rendszeresen használjuk elsősorban radioaktív hulladékok és környezeti minták elemzésére. Nukleáris mintáknál (atomerőművi primer víz, radioaktív hulladékok) legtöbb esetben a Pu és az U meghatározása mellett az Am és Cm izotópok mérésére is szükség van. Ilyenkor az UTEVA-n végzett elválasztást kiegészítjük az Am meghatározására TRU gyanta alkalmazásával kifejlesztett módszerrel, melyet a 4.3.1. fejezetben ismertetek. Nukleáris létesítmények környezetének ellenőrzésénél általában a Pu és az Am mellett a Sr izotópok aktivitásának meghatározására van igény. Az UTEVA-n végzett elválasztást kombinálni tudjuk a radiostroncium izotópok koronaéteres elválasztásával. Környezeti minták természetes radioaktivitásának meghatározásakor a vizsgálatok tárgya az U és a Th aktivitása, melyet szintén az UTEVA módszerrel végzünk.

Az alábbiakban fontosabb alkalmazási példákat sorolok fel.

1. Standard referenciaanyagok rendszeres vizsgálata minőségellenőrzési célból.

Példaként bemutatom három referenciaanyag mérési eredményeit, melyeket a módszer validálásakor 2002-ben mértünk¹⁷. A mérési eredmények jól egyeznek a referencia értékekkel.

Laboratóriumunk, mely 2009. óta a NAT által akkreditált, rendszeresen részt vesz nemzetközi körmérésekben. 2013-ban pl. Pu és Am izotópokat határoztunk meg liszt víz- és talajmintákban a varsói Instytut Chemii i Techniki Jądrowej intézet szervezésében. Minden eredményünk a statisztikai próba szerint megfelelő volt.

4.6.táblázat: Aktinidák meghatározása környezeti mintákban
(feldolgozott mintamennyiség: 5 g)

Radio-nuklid	IAEA-135: sellafeldi üledék				IAEA-368: mururoai üledék			
	Mért érték			"Referencia érték" Konfidencia intervallum	Mért érték			"Referencia érték" Konfidencia intervallum
	Kitermelés %	Akt.konc. Bq/kg	σ Bq/kg		Kitermelés %	Akt.konc. Bq/kg	σ Bq/kg	
^{239,240} Pu	69	189,8	3,3	205-225.8	92	28,59	0,44	29-34
²³⁸ Pu		44,2	1,6	41.6-45		8,35	0,33	7.6-8.9
²³⁸ U	66	18,95	0,67	27-36.5	58	27,7	0,57	25-33
²³⁴ U		17,11	0,62	20.9-32		32,7	0,63	21.5-44.8
²⁴¹ Am				310-325	34	1,8	0,14	0.8-1.9
²³⁷ Np	80	0,32	0,07	0,883	100	<0.58		0,013

Vastagon szedett: referencia érték

Egyéb: tájékoztató érték

Oxidációs állapot beállítása KBrO₃-tal

2. Aktinidák és ⁹³Zr meghatározása paksi folyékony radioaktív hulladékokban.

Az aktinidák elemzését 1995. óta rendszeresen végezzük a stroncium izotópokkal együtt (lásd az alkalmazási példát a 2.fejezetben). A 4.7. táblázatban néhány 2013-ban végzett mérés eredményét mutatom be.

4.7.táblázat: A 2013-as évben mért Pu, Am, Cm, U, Np és ⁹³Zr izotóp aktivitáskoncentrációja paksi bepárlási maradékokban (mintamennyiség 100 mL), T=teteje, K=közepe, A=alja

Sor- szám	Tartálykód	²³⁸ Pu	1 σ	^{239/240} Pu	1 σ		
		(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)		
1.	01TW15B001 T	2.64E+00	2.55E-01	2.79E+00	2.60E-01		
2.	01TW15B001 K	3.87E+00	2.10E-01	3.40E+00	1.92E-01		
3.	01TW15B001 A	9.23E+03	4.12E+02	9.45E+03	4.23E+02		
		²⁴¹ Am	1 σ	²⁴⁴ Cm	1 σ	²⁴² Cm	1 σ
		(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)
1.	01TW15B001 T	1.50E+00	1.33E-01	≤8.83E-02		≤ 5.45E-02	
2.	01TW15B001 K	2.55E+00	1.56E-01	3.51E-01	5.11E-02	≤ 2.37E-02	
3.	01TW15B001 A	1.16E+04	5.25E+02	1.27E+03	1.32E+02	≤ 8.62E+01	
		²³⁸ U	1 σ	²³⁵ U	1 σ	²³⁴ U	1 σ
		(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)
1.	01TW15B001 T	4.10E+00	2.16E-01	3.90E+00	2.26E-01	1.43E+01	5.56E-01
2.	01TW15B001 K	4.29E+00	2.01E-01	1.50E+00	1.09E-01	1.47E+01	5.42E-01
3.	01TW15B001 A	7.55E+01	1.79E+01	5.92E+01	2.02E+01	2.55E+02	3.48E+01
		²³⁷ Np	1 σ	⁹³ Zr	1 σ		
		(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)		
1.	01TW15B001 T	2.54E-02	2.69E-03	≤ 39			
2.	01TW15B001 K	2.30E-02	1.46E-03	1.50E-01	5.84E-02		
3.	01TW15B001 A	1.03E+00	6.25E-02	4.66E+02	1.13E+01		

Az Am és Cm izotópok elemzéséhez használt radiokémiai eljárást a következő 4.2. fejezetben mutatom be.

Megfigyelhető, hogy

- a ^{238}Pu , a $^{239,240}\text{Pu}$ és az ^{241}Am aktivitása mintánként azonos nagyságrendű, de egy tartályon belül több nagyságrendes változás is előfordul, az aktinidák a tartály alján halmozódnak fel,
- a ^{244}Cm és a ^{242}Cm aktivitása a „friss” kiégett fűtőelemben nagyobb mint a Pu és Am nuklidoké, a hulladékokban mért aktivitásból a hűtési idő becsülhető, a bemutatott hulladékok több éve „hűltek”,
- az U izotópok aktivitás-sorrendje ($^{234}\text{U} > ^{235}\text{U} > ^{238}\text{U}$) egyértelműen dúsított U jelenlétére utal,
- a ^{237}Np aktivitása kiégett fűtőelemekben 2-3 nagyságrenddel kisebb a ^{239}Pu -énál, hulladékokban az arányt a keletkezésén kívül a kémiai viselkedés különbségei is befolyásolják,
- a ^{93}Zr aktivitásából kvalitatív következtetést nehéz levonni, mert egyaránt lehet hasadási és aktiválási termék.

3. Plutónium izotópok talajvíz mintákban – elemzések a paksi atomerőmű környezeti monitoring programja számára

2001. óta vizsgáljuk a paksi atomerőmű köré telepített 20-25 figyelőkútból vett talajvízmintákban a Pu tartalmat. Ugyanazokban a mintákban mérjük a Pu izotópokat, amelyekben a radiostroncium tartalmat is monitorozzuk (lásd a 2. fejezetet). Példaként a 4.8. táblázatban bemutatok néhány mérési eredményt.

A mérésekből látszik, hogy sem a $^{239,240}\text{Pu}$, sem a ^{238}Pu aktivitáskoncentrációja nem éri el a detektálási határt, ami 50-100 L minta feldolgozása esetén meglehetősen alacsony, a 10^{-6} Bq/L nagyságrendben van. A figyelőkutakban 2001. óta nem mutattunk ki Pu-ot, pedig ebben az időszakban, 2003-ban történt a súlyos paksi üzemzavar, amely járt radionuklid kibocsátással. A mi méréseink is bizonyítják, hogy csak illékony komponensek kerültek ki az erőműből, a Pu nem jutott ki a talajvízbe.

4.8. táblázat: A Pu izotópok aktivitáskoncentrációja a paksi figyelőkutakból 2013-ban vett néhány vízmintában

Kút Jele	mintavételi idő	gyantán átment térfogat (dm ³)	kémiai kitermelés	^{239,240} Pu aktivitáskonc. (Bq/dm ³)		²³⁸ Pu aktivitáskonc. (Bq/dm ³)	
T 02	2012. június- 2013.február	119.2	82%	≤ 3.07E-06		≤ 3.07E-06	
T 04	2012. június- 2013.február	160.6	29%	≤ 9.99E-06		≤ 9.99E-06	
T 14	2012. június- 2013.február	163.4	60%	≤ 4.46E-06		≤ 3.83E-06	
T 18	2012. június- 2013.február	114	19%	≤ 2.44E-05		≤ 2.44E-05	
T 19	2012. június- 2013.február	163.4	89%	≤ 2.00E-06		≤ 2.00E-06	
T 39	2012. június- 2013.február	117	82%	≤ 4.63E-06		≤ 3.98E-06	
T 43	2012. június- 2013.február	157.9	4%	≤ 7.98E-05		≤ 5.23E-05	
T 47	2012. június- 2013.február	26177	58%	≤ 4.00E-06		≤ 4.00E-06	
T 50	2012. június- 2013.február	33970	40%	≤ 1.32E-05		≤ 6.90E-06	
T 51	2012. október – 2013. febr.	115.8	69%	≤ 9.50E-06		≤ 7.99E-06	
T 55	2012. október – 2013. febr.	123.2	49%	≤ 4.83E-05		≤ 3.25E-05	
T 56	2012. június- 2013.február	155.1	67%	≤ 2.86E-06		≤ 4.18E-06	
T 57	2012. június- 2013.február	164.5	66%	≤ 4.91E-06		≤ 4.91E-06	
T 69	2012. június- 2013.február	147.2	76%	≤ 3.01E-06		≤ 3.01E-06	
T 70	2012. június- 2013.február	150.1	74%	≤ 7.18E-06		≤ 4.03E-06	

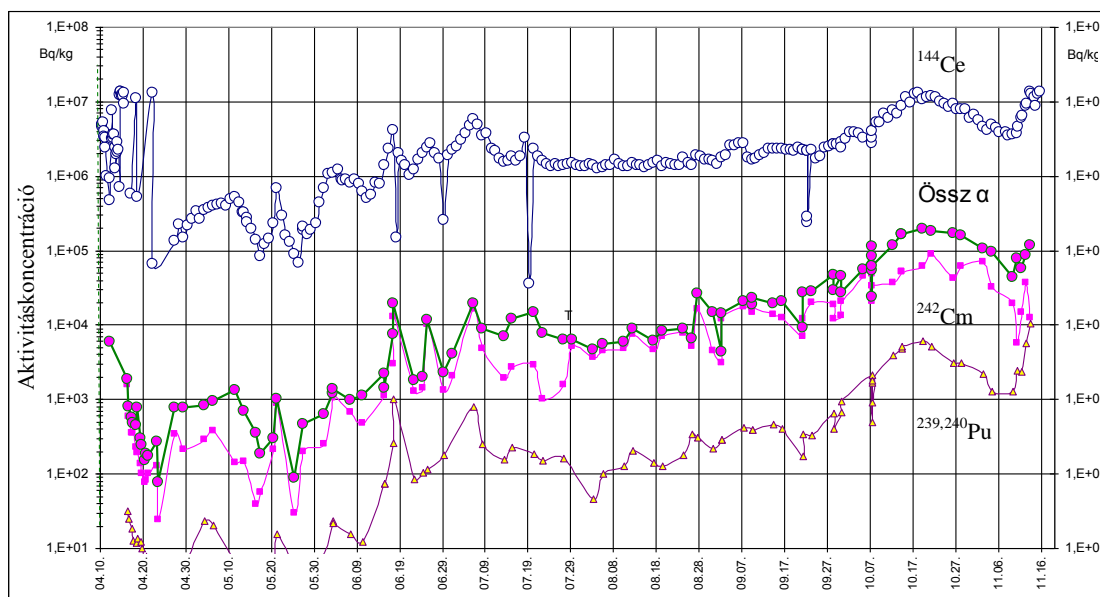
4. Aktinidák a paksi atomreaktorok primer hűtővizében.

1992-95. közt dolgoztuk ki a Pu, Am, Cm izotópok elemzési eljárását primer hűtővíz mintára az UTEVA-val végzett kromatográfia alapján. Megállapítottuk, hogy stabil reaktorüzemben ép fűtőelemek esetében az aktinidák koncentrációja a hűtővízben igen alacsony (<mBq/L). Hibás fűtőelemek esetében, amennyiben ez a hiba ún. makrohiba jellegű, vagyis amikor közvetlen kontaktus van az üzemanyag és a hűtővíz között, akkor urán és egyéb aktinidák oldódnak a vízbe, és a Pu, Am, Cm izotópok aktivitása nő. 1995-től 2008-ig rendszeresen mértük mind a négy paksi reaktor mindegyik kampányában az aktinidák aktivitását a hűtővízben. A ²³⁸Pu/^{239,240}Pu aktivitásarányból becsülhető a makrohibás fűtőelem kiégettsége

és így meghatározható, hogy a fűtőelemek mely csoportjába tartozik a hibás elem, vagyis elvégezhető a lokalizáció. 1995-ben a kandidátusi dolgozatomban mutattam be ezeket az analitikai eredményeket és kapcsolatukat a hibás fűtőelemek kiégettségével²⁶, jelen munkában ezeket az eredményeket nem részletezem.

A paksi atomerőmű 2. blokkjában végzett tisztítási művelet során 2003. április 10-én bekövetkezett súlyos üzemzavarban 30 fűtőelem-kazetta sérült meg, az urán-oxid pasztillákból radioaktív hasadási és aktiválási termékek szivárogtak a hűtővízbe, és az urán-oxid egy része feloldódott. A hűtővíz radiokémiai feldolgozásával meghatároztuk a Pu, Am, Cm valamint az urán-izotópok aktivitását. A vizsgálatokat a baleset bekövetkezése után néhány nappal kezdtük és hónapokon át folytattuk heti 1-3 minta elemzésével. Később az analitikai módszert, mely az UTEVA gyantával végzett kromatográfián alapult, megtanítottuk az erőműben a radiokémiai labor munkatársainak, segítettünk az új α -labor berendezésében és beüzemelésében, így a kezdeti kritikus időszak után a Pu, Am, Cm elemzéseket már a paksi kollégák végezték. Az U pontosabb elemzéséhez ICP-MS berendezést vásároltak és használtak. A 4.7. ábrán bemutatom a $^{239,240}\text{Pu}$, a ^{242}Cm és az összalfa aktivitás alakulását a hűtővízben.

4.7.ábra: Az α -bomló aktinidák és a ^{144}Ce aktivitáskoncentrációja a 2. blokki pihentető medencében a 2003. üzemzavar utáni első fél évben



Az üzemzavar utáni napokban mért magas aktivitások (10 kBq/L nagyságrendben) néhány nap után a víztisztítás hatására csökkentek, majd elkezdődött egy hónapokon át tartó lassú emelkedési szakasz, melyben az urán és vele együtt az aktinidák, valamint a hosszabb felezési idejű hasadási termékek oldódtak.

A hűtővízben mért aktivitáskoncentrációkat befolyásolja a víztisztító rendszer hatásfoka és teljesítménye, valamint az izotópok nukleáris tulajdonságai. Ezek figyelembe vételével határoztuk meg – a folyamatot leíró differenciálegyenlet megoldásával kapott algoritmus

segítségével - a fontosabb nuklidok szivárgási sebességét, valamint az urán oldódását jellemző forrástagot.

4.9. táblázat: A ^{137}Cs , a ^{144}Ce és a $^{239,240}\text{Pu}$ szivárgási sebességének és az urán oldódási sebességének számítása

Izotóp	Az izotóp számított forrástagja (Bq/s) Számított ekvivalens urán oldódás (g/nap)						
	május	június	július	augusztus	szeptember	október	november
^{137}Cs	2003.05.02-05.27.	2003.06.13-06.19	2003.06.29-07.06.	2003.07.28-08.27.	2003.09.01-09.24.	2003.09.27-10.19.	2003.11.07-11.14.
	5,31E+05	8,68E+05	6,80E+05	1,19E+06	1,18E+06	4,68E+06	3,18E+06
	27	44	34	60	60	236	160
^{144}Ce	3,63E+05	1,31E+06	2,26E+06	5,15E+06	5,28E+06	3,56E+07	7,51E+06
	1	4	8	19	20	152	34
$^{239,240}\text{Pu}$	24	189	476	1460	1320	7,08E+04	4978
	0,1	0,8	2,1	6,5	5,9	315	22
Ioncserélő	üzemel	nem üzemel	nem üzemel	üzemel	üzemel	üzemel	nem üzemel

A különböző izotópokra meghatározott forrástagok alapján becsültük minden hónapban az aktuális urán szivárgást. A legvalószínűbb eredményeket a Pu izotóp elemzéséből kaptuk, de reális következtetésre juthattunk a nem mobilis Ce méréséből is. A Cs szivárgása nagyobb vagy egyenlő volt az uránéval. A 4.9. táblázat alapján becsültük a májustól novemberig tartó időszakban oldott összes urán mennyiségét a Pu méréseket alapul véve, ami mintegy ≈ 10 kg-nak adódott. A teljes urán mennyiségnek túlnyomó része feltételezhetően az ioncserélő gyantákon kötődött meg. A „keringő” urán mennyiség a hűtővízben mérhető aktuális aktivitáskoncentrációkból volt számolható és nem volt több mint 150-200g a teljes hűtővízre vonatkozóan.

Ezek az adatok alkalmasak voltak az urán-oxid oldódásának és primer körüli viselkedésének jellemzésére az üzemzavart követő időszakban, és fontos szerepük volt a 2. reaktor újraindításának előkészítésében. Vizsgálataink eredményeiről hazai és külföldi konferenciákon számoltunk be^{27,28}.

5. Természetes eredetű U és Th talaj- és felszín alatti vízmintákban – a bátaapáti hulladéklerakó telephely vizsgálata

A Magyar Állami Földtani Intézet (MÁFI) megbízásából 2003. és 2007. között elemeztünk Bátaapáti térségből vett felszíni és felszín alatti talajvíz-mintákat. Meghatároztuk az U és Th izotópok aktivitáskoncentrációját. Példaként a 4.10. táblázatban bemutatok néhány mérési eredményt 2007-ből.

Az α -spektrometriás elemzésekkel a ^{238}U , az ^{235}U és a ^{234}U minden mintában kimutatható. általában a legmagasabb mért értékek sem haladták meg az 1Bq/L-t. A $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aktivitásarány mindig nagyobb volt 1-nél, ami felszín alatti vizeknél gyakori jelenség és az ^{234}U mint visszalökött (recoil) atom jobb oldhatóságával magyarázható. A vízminták tórium tartalma minden mintában a detektálási határnál alacsonyabb volt (<2 mBq/l).

4.10.táblázat: Vízmintákban mért U és Th izotópok aktivitáskoncentrációi

Minta MÁFI kódja	A 10776 2007.04.04.		A 10939 2007.04.04.		Üh-1894 2007.04.04.	
	A [Bq/l]	σ [Bq/l]	A [Bq/l]	σ [Bq/l]	A [Bq/l]	σ [Bq/l]
Th-230	$\leq 1,9\text{E-}03$		$\leq 1,9\text{E-}03$		$\leq 8,0\text{E-}04$	
Th-232	$\leq 1,6\text{E-}03$		$\leq 1,9\text{E-}03$		$\leq 1,1\text{E-}04$	
U-238	6,2E-02	$\pm 4,5\text{E-}03$	2,9E-02	$\pm 1,8\text{E-}03$	2,3E-01	$\pm 1,2\text{E-}02$
U-234	2,1E-01	$\pm 1,2\text{E-}02$	7,1E-02	$\pm 3,5\text{E-}03$	7,6E-01	$\pm 3,8\text{E-}02$
U-235	2,7E-03	$\pm 7,0\text{E-}04$	1,3E-03	$\pm 3,3\text{E-}04$	1,0E-02	$\pm 1,3\text{E-}03$

A 4.2. fejezetben bemutatott kutatás egy részéből készült Osváth Szabolcs PhD disszertációja (2012).

4.2.5. Tézispont

Vizsgáltuk az aktinidák viselkedését különböző oxidációs állapotokban az UTEVA EK gyantán, és megállapítottuk, hogy a gyanta redukív hatást fejt ki. Kidolgoztunk egy olyan kombinált elemzési eljárást, mellyel $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -os előkoncentrált követően egyetlen UTEVA gyantával végzett extrakciós kromatográfiás elválasztással, majd α -spektrometriás méréssel határozzuk meg a ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th izotópok aktivitását különböző mintákból. A módszert az aktinidák oxidációs állapotának beállításával, az elválasztási eljárás kisebb átalakításával, valamint ICP-MS mérés technika alkalmazásával a ^{237}Np és a ^{93}Zr meghatározására is kiterjesztettük. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit és teljesítményjellemzőit (kitermelés, mérési bizonytalanság, detektálási határ). A módszert teszteltük és validáltuk nukleáris és környezeti minták elemzésével. Bemutattuk, hogy a módszer lényegesen egyszerűbb, mint a hagyományos eljárások, ugyanakkor pontos és érzékeny. A módszert eredményesen alkalmaztuk a paksi atomerőmű hulladékainak minősítésében, környezetének ellenőrzésében, a bátaapáti hulladéktároló telephelyének előzetes környezetfelmérésében, a paksi atomerőmű fűtőelemeinek állapot-ellenőrzésében, az üzemzavar során oldódott urán és aktinidák mennyiségének meghatározásában.

4.3. Aktinidák elválasztási eljárásainak fejlesztése TRU gyanta használatával

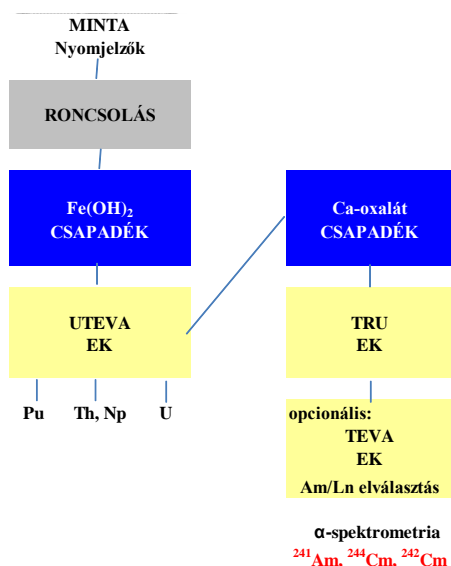
Az aktinidák TRU gyantán mért megoszlási hányadosai a 4.2.c. ábrán láthatók. A TRU gyantán savas oldatokból, az UTEVA gyantához képest erősebben kötődnek a IV-es és VI-os oxidációs állapotú aktinidák és a gyanta különleges tulajdonsága, hogy képes a III-as oxidációs állapotú aktinidákat is megkötni, bár csak maximálisan 100-as megoszlási hányadossal. Az 1990-es évek közepén az Am elemzése hagyományos módszerekkel különösen hosszadalmas volt, ezért elsősorban az Am meghatározását kívántuk a TRU gyanta alkalmazásával egyszerűsíteni és gyorsabbá tenni. Közel egy évtizeddel később kezdtünk bele egy olyan összetett eljárás kidolgozásába, melyben egyetlen TRU gyantán végzett kromatográfiával az Am, Pu, Th, Np és U radioelemeket is elválasztjuk egymástól, és a frakciókat részben α -spektrometriával, részben ICP-MS módszerrel elemezzük.

4.3.1. Az Am (Cm) elválasztása extrakciós kromatográfiával TRU gyantán

Olyan eljárást kerestünk, amellyel az anioncserélő gyantán végzett Pu és Th elválasztás megváltoztatása nélkül egyszerűsíthetjük az Am elemzését. 2-3 M HNO_3 oldatból TRU gyantán kötöttük meg az Am (Cm)-ot. A modellkísérletekkel szemben a kezdeti vizsgálatok valódi környezeti mintákkal eredménytelenek voltak. Horwitz munkája¹³ utalt arra, hogy ebben a folyamatban a Fe^{3+} nitrátként is zavarhatja az elválasztást (4.2.c. ábra középső része), és tudjuk, hogy a minták többsége jelentős mennyiségű vasat tartalmaz. Ezért az EK elválasztás előtt a vasat el kell távolítani, amit mi Ca-oxalátos leválasztással valósítottunk meg. Az Am (Cm) pH 3 mellett tökéletesen leválik a Ca-oxaláttal, míg az oxalát felesleggel ebben a savas közegben a Fe oldható oxalát komplexet képez, ami szűréssel eltávolítható. Az oxalát csapadék könnyen elroncsolható 65% HNO_3 -val, a maradék pedig felvehető 2M HNO_3 -ban. Ebből az oldatból az Am már szelektíven kötődik meg a TRU gyantán. Végül az Am (Cm) eluálható 4M HCl -val. Az elválasztás folyamatábráját a 4.8. ábrán mutatom be.

Meghatároztuk az elválasztás paramétereit. Az esetleges Fe^{3+} szennyezés a terhelőben kis mennyiségben is csökkenti az Am kitermelést, ennek a kedvezőtlen hatásnak a kiküszöbölésére a terhelő oldathoz aszkorbinsavat adagoltunk, mert így a Fe-at redukáljuk Fe^{2+} -vé, amelynek nitrát komplexe nem vagy csak kis mértékben kötődik a TRU gyantán.

4.8.ábra: Az Am (Cm) elválasztása kombinált eljárásokban Ca-oxalátos leválasztás után TRU gyanta alkalmazásával



Megjegyzések:

A $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -UTEVA eljárás helyett szerepelhet az anioncserés kromatográfia (AK).

Az Am elválasztás az effluensből (UTEVA vagy AK után) történik.

Ca-oxalát leválasztás pH 3-nál.

TRU oszlop (hossz 40 mm, átmérő 4 mm) terhelés: 2M HNO_3 /aszorbinsav

Am elúció: 4M HCl

Amennyiben a minta lantanidákat (Ln) is tartalmaz, azokat α -spektrometria előtt el kell távolítani, pl. TEVA-s kromatográfiával.

Kutatásaink eredményeit 1997-ben publikáltuk¹⁵. A 4.11. táblázatban bemutatjuk a ^{241}Am meghatározási eljárás standard referenciaanyagokkal kapott eredményeit, melyek megfelelnek a referenciaértékeknek, kis eltérés az IAEA-375 talaj mérési eredményében volt. Meg kell azonban jegyezni, hogy a ^{241}Am eredmények pontos átszámítása a referencia időpontokra nem lehetséges, ha a minták ^{241}Pu tartalma nem ismert, és a ^{241}Am esetében nem bomlási korrekciót kell alkalmazni, hanem a ^{241}Am belenövését kell számolni a ^{241}Pu anyaelembe. Az Am kémiai kitermelése változó volt, mert ekkor még nem használtunk rendszeresen redukálószer a Fe^{3+} redukálásához mielőtt a mintát a TRU oszlopra vittük.

4.11. táblázat: A ^{241}Am meghatározása standard referencia talajmintákban (feldolgozott mennyiség 10 g hamu, mintafeltárás nedves savas feltárással vagy mikrohullámú roncsolással)¹⁵

	Mérések száma	Átlagos akt. konc. Bq/kg	szórás %	Kitermelés %	szórás %	Konfidencia intervallum Bq/kg
IAEA-326	5	0,20	6	37	58	0,161-0,238
IAEA-327	4	0,235	12	44	37	0,189-0,252
Soil-6	4	0,42	7	29	62	nincs referencia
IAEA-375	7	0,16	19	85	5	0,11-0,15

Ezt a módszert azóta is rendszeresen használják a NAÜ Seibersdorfi Laboratóriumában környezeti mintákban Pu, Am és Sr radioizotópok meghatározására³¹.

A ^{241}Am elemzési eljárás validálási bizonytalansága mutatott rá arra, hogy a Pu izotópok meghatározási módszerét ki kell terjeszteni a tisztán β -bomló ^{241}Pu mérésre is, ami a lágy β -sugárzás esetében folyadékszintillációs technikával oldható meg. Kidolgoztunk egy egyszerű mintaelőkészítési eljárást, melyben a Pu α -forrásokat az α -spektrometriás elemzés után bórsav, salétromsav és etanol elegyével feloldjuk és folyadékszintillációs koktéllal

összerázzuk, majd LSC berendezésben mérjük. A bórsav a NdF_3 mikrocspadék feloldásához szükséges. A ^{241}Pu 21 keV-es maximális energiájú β -részecskéire a detektálási határfok megfelelően magas (37%) volt, a detektálási határ pedig 10 g minta feldolgozásakor 3 Bq/kg körüli értéknek adódott. A módszert és a validálási eredményeket egy 1998-ban megjelent cikkben publikáltuk.¹⁶

Ugyanezt az eljárást kombináltuk később az U, Th, Pu, Np UTEVA gyantán való elválasztásával úgy, hogy az UTEVA effluenséből Ca-oxaláttal választottuk le az Am(Cm)-ot, majd az ismertetett módon végeztük a kromatográfiás elválasztást TRU gyantán¹⁷. A módszert validáltuk és rendszeresen használjuk radioaktív hulladékok elemzésére. A 4.3., 4.6. és 4.7. táblázatokban bemutatott, Am és Cm izotópokra vonatkozó eredményeket is így kaptuk. A teljes módszer kémiai kitermelése Am-ra hulladékokból 50-60%, elfogadhatónak tekinthető.

Hulladékok elemzésekor általában nincs szükség az Am-Ln elválasztásra, mert a minták (pl. 100 g bepárlási maradék) nem tartalmaznak annyi lantanidát, hogy az az Am(Cm) α -spektrumának felbontását jelentősen csökkentse.

Más a helyzet 5-10 g talaj vagy üledék feldolgozásakor, mert ilyenkor a lantanidák elválasztása megkerülhetetlen. A hagyományosnak nevezhető Am-Ln elválasztásban anioncserelő gyantán kötik meg az Am-ot és a Ln-kat, majd a rodanid komplexek eltérő kötési-erőssége alapján metanolos közegben választják el az Am-ot a Ln-aktól²⁹. Az általunk alkalmazott módszert az Eichrom cég fejlesztette ki. Lényege, hogy a lantanidák rodanid komplexei hangyasavas közegben kevésbé erősen kötődnek a szerves amin tartalmú TEVA gyantán és így szelektíven eluálhatók az Am (Cm) mellől³⁰. Am (Cm) elemzésekor környezeti mintákban (pl. 10 g talaj, üledék esetében) – a bonyolult, soklépéses elválasztási eljárás miatt – az Am kémiai kitermelése ritkán haladja meg az 50%-ot³¹.

4.3.2. Az aktinidák elválasztása extrakciós kromatográfiával TRU gyantán

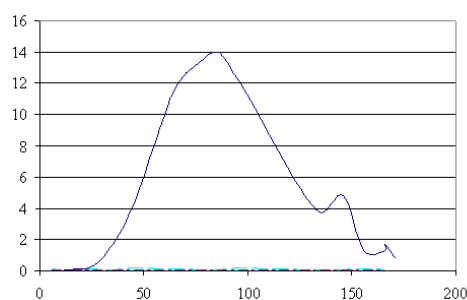
Horwitz és munkatársai bemutatták a legfontosabb aktinidák viselkedését a TRU gyantán salétromsavas és sósavas közegben¹³ (lásd az 4.2.c. ábrákat), azonban csak a Pu(IV), Np(IV), Th, U(VI) és Am(III) megoszlási hányadosait határozták meg. Ezért az aktinidák kombinált elválasztási eljárásának megtervezése előtt kísérletekben vizsgáltuk a különböző oxidációs állapotban levő aktinidák megkötődését és elúcióját a TRU gyantaoszlopról, az UTEVA gyantával végzett kísérletekkel analóg módon.

Az aktinidák viselkedését a TRU gyantán „in situ” határoztuk meg modelloldatokkal és nyomjelzett valódi minta-oldatokkal²⁰. Az oszlopon átfolyt frakciókat tömegspektrometriás (ICP-MS) módszerrel elemeztük. Nyomjelzőként ^{239}Pu -ot, ^{237}Np -ot, ^{233}U -t és ^{229}Th -ot használtunk. Így vizsgáltuk egyidejűleg a Pu, Np, U és Th elúcióját 2M HNO_3 -val oxidációs állapot beállítása nélkül, valamint redukáló és oxidálószer jelenlétében, és ábrázoltuk a kromatogramokat.

Az oxidációs állapot beállítása nélkül a Pu, Th, U (és kezdetben az Am is) megkötődik, a Np valószínűleg Np(V) formában azonnal eluálódik. Erős redukálószer jelenlétében, mint a Fe(II) ion kezdetben minden aktinida kötődik, majd a III oxidációs állapotúak, mint a Pu(III) és az Am eluálódik. Példaként bemutatom a redukatív közegben, Fe(II) jelenlétében felvett kromatogramot (4.9.a. ábra). NaNO₂ redox-szer jelenlétében a Np(V) azonnal eluálódik, majd követi egy idő múlva az Am(III). NaNO₂ jelenlétében a Pu valószínűleg Pu(IV)-ként erősen kötődik a TRU-n (lásd a kromatogramot a 4.9.b. ábrán).

4.9.ábra: Aktinidák elúciós kromatogramjai TRU gyantán (oszloptérfogat 1 mL)

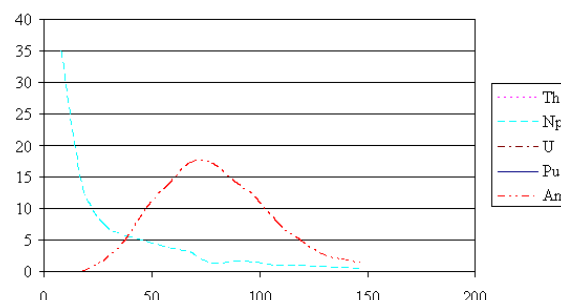
eluált %



elutum térfogata mL

a) elúció 2M HNO₃/0.01M Fe(II)-szulfamát

eluált %



elutum térfogata mL

b) elúció 2M HNO₃/0.1M NaNO₂

A perszulfát erős oxidálószer jelenlétében minden aktinida kötődik a TRU-n, de az Am hamar eluálódik, ami arra utal, hogy a gyantán az Am nem maradt Am(VI) formában, hanem a gyanta redukáló hatására Am(III)-má alakult és ennek megfelelően eluálódott. Megvizsgáltuk azt is, hogy az Am elúcióját a Fe³⁺ jelenléte valóban fokozza. Az elúciós kromatogramok alapján meghatároztuk az egyes oxidációs állapotú aktinidák retenciós térfogatait és megoszlási hányadosait, melyeket a 4.12. táblázatban foglaltam össze.

A táblázat 1. oszlopában Horwitz és munkatársai¹³ által mért értékeket is bemutatam. Mivel az aktinida specieszek a vártak megfelelően jól kötődnek a TRU gyantán, ezért az elúciót a legtöbb esetben mintegy 250 mL eluens adagolása után sem indult el, így egy minimális megoszlási hányadost tudunk számolni, ami azonban elegendő a kísérleti körülmények tervezéséhez. A táblázatból jól látszik, hogy a IV és VI oxidációs állapotú összes aktinida (Th, U, Pu, Np) 2M HNO₃-ból erősen kötődik a TRU gyantán ($k' > 175$), a III oxidációs állapotú Pu és Am kötődése lényegesen gyengébb és közel egyforma ($k' \sim 100$), és az V oxidációs állapotú Np gyakorlatilag nem kötődik meg. A vizsgált körülmények közt csak a Np képez V oxidációs állapotú specieszt. Az UTEVA-n a Np(V)-on kívül a Pu(V) is kialakult (v.ö. 4.4. táblázattal). Eredményeink jól kiegészítik Horwitz és munkatársainak megfigyeléseit.

4.12.táblázat: Aktinidák becsült megoszlási hányadosai TRU gyantán

megoszlási hányados (gyanta k' kapacitás faktor)						
TRU	2M HNO ₃ Horwitz	2M HNO ₃ 0,01M Fe ²⁺ 0,01M aszk.sav	2M HNO ₃ 0.001M Fe ³⁺	2M HNO ₃ 0.05M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	2M HNO ₃ 0.1M NaNO ₂	2M HNO ₃ 0.1M NaNO ₂ 0.012M Fe ³⁺
Pu(III)	2E+05	93	>270	>390	>200	>175
Pu(IV)						
Pu(V)						
Pu(VI)						
Np(IV)	1E+05	>270	13	>390	13	13
Np(V)						
Np(VI)						
Th(IV)						
U(IV)	3E+04	>270	>270	>390	>200	>175
U(VI)						
Am(III)	2E+03	>270	>270	>390	>200	>175
Am(VI)						
Am(III)	1E+02		97	100	53	53
Am(VI)						

Miután szisztematikusan megvizsgáltuk az öt aktinida-csoport kromatográfiás viselkedését a TRU gyantán, a modellkísérletek eredményei alapján a következő elválasztási sémát alakítottuk ki:

Oszloptöltet: 1 mL TRU gyanta, 25 mm hosszú oszlopban

Terhelés: 10 mL 2M HNO₃/0.1M NaNO₂, melyhez 50 mg Fe²⁺ tartalmú Mohr-sót adtunk

Mosás: 15 mL 2M HNO₃/0.01M NaNO₂

Am elúció: 10 mL 4M HCl

Am mosó: 5 mL 4M HCl

Pu elúció: 10 mL 4M HCl/0.01M TiCl₃

Mosás: 5 mL 4M HCl, 5mL 4M HCl/0.02M TiCl₄

Th elúció: 10 mL 1.5M HCl

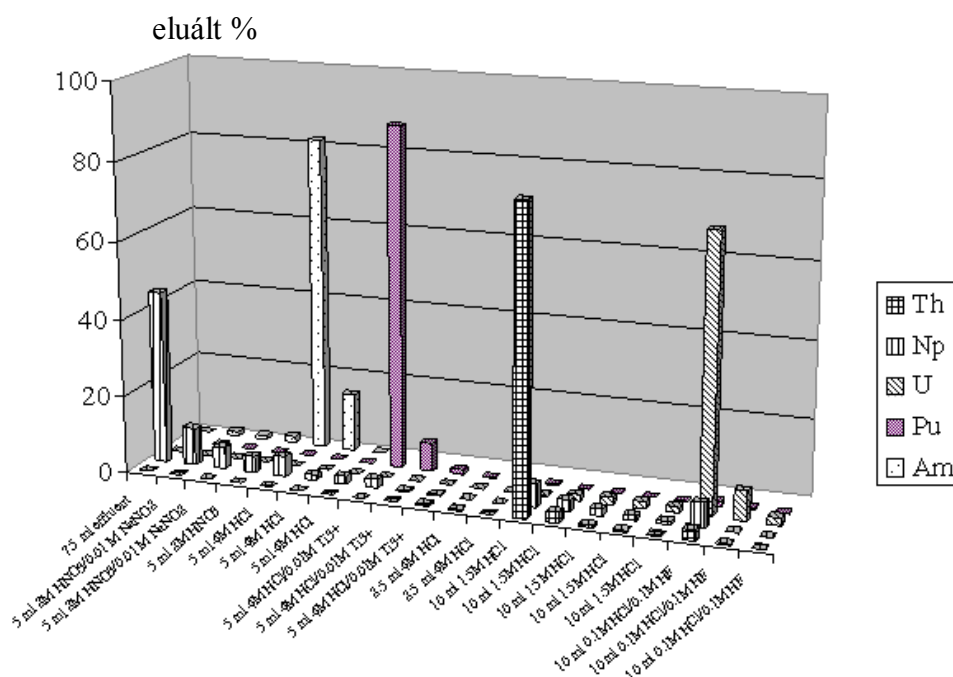
U, Np elúció: 20 mL 0.1M HCl/0.1M HF

Ezzel a protokollal végeztünk modellkísérletet azzal az eltéréssel, hogy a terhelőoldathoz nem adtunk Mohr-sót. Az eredmények a 4.10. ábrán láthatók. A ²⁴¹Am-ot γ-spektrometriával, a többi aktinidát ICP-MS módszerrel mértük.

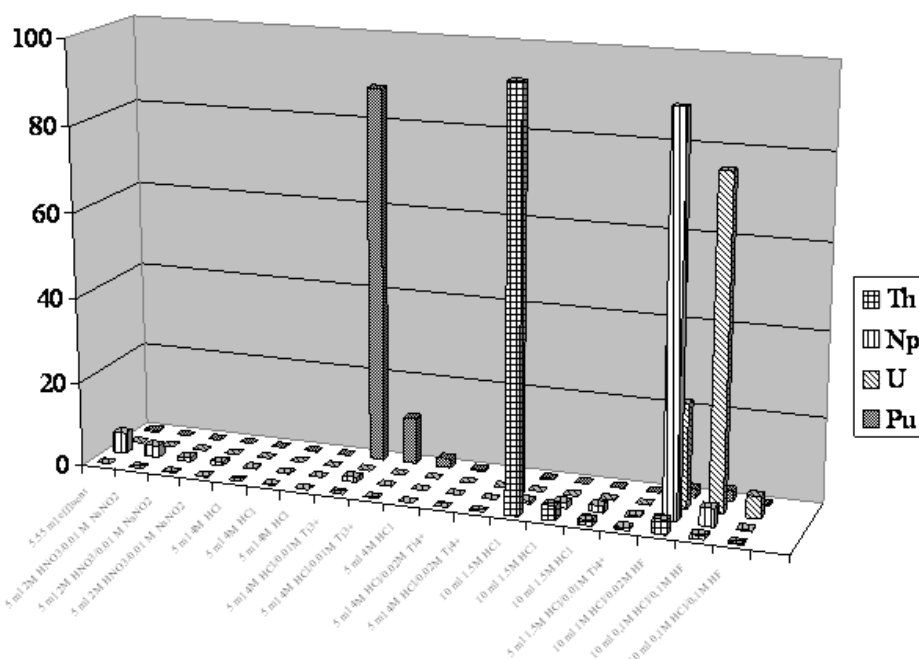
A módszerrel jó elválasztást értünk el az Am, Pu, Th és U esetében, a Np azonban az effluensbe került. Az U bizonyult a legerősebben kötődő komponensnek, de kismértékű szivárgása figyelhető meg. A Ti³⁺ redukálószer tökéletesen megfelel a Pu gyors redukálására az oszlopon. Erre a célra több szerves redukálószer nem alkalmas (hidrazin, hidroxil-amin).

Majd megismételtük a kísérletet Mohr-só adagolása mellett. A 4.11. ábrán az aktinidák megoszlását mutatom be a frakciók között a módosított eljárásban.

4.10. ábra: Aktinidák EK elválasztása TRU gyantán modelloldatból



4.11. ábra: Aktinidák EK elválasztása TRU gyantán modelloldatból, melyhez 50 mg Mohr-sótadtunk a NaNO_2 adagolása előtt (az Am-ot nem ábrázoltam)



Az utóbbi kromatogram egyértelműen mutatja, hogy redukálószer adagolásával a Np-ot Np(IV)-ként sikerült megkötni a TRU gyantán.

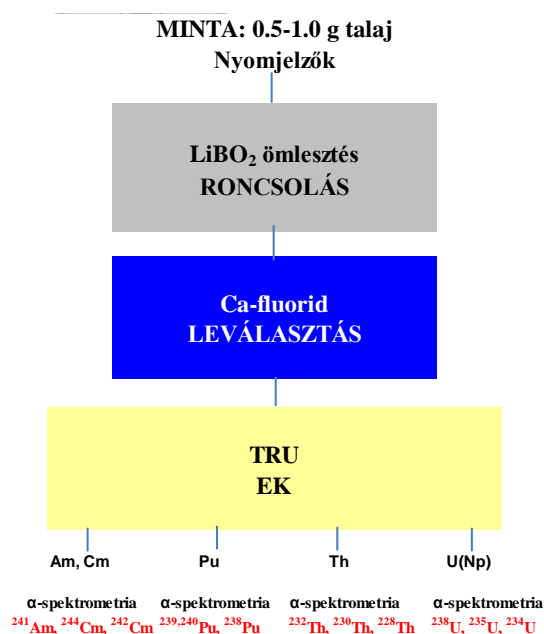
A két kísérletet összehasonlítva belátható, hogy a redukálószer (Mohr-só) szerepe döntő, hatására a Np(IV) és a Pu(III) forma képződik az oldatban, majd a NaNO_2 visszaoxidálja a Pu-ot a Pu(IV) állapotig, míg a Np(IV) nem változik. Tehát sikerült mind a Np-nak, mind a

Pu-nak az erős komplexet képező IV-es formáját stabilizálni. Ebben a rendszerben a legerősebben kötődő komponens az U, majd a Np, de mindegyik aktinida megkötődik és egyenként elválható az Am, a Pu redukálva Pu(III)-má, a Th, csak a Np és az U elválasztása nem tökéletes. (A Ti^{4+} szerepét később tárgyalom.) Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy sikerült az Am, a Pu, a Th és az U szétválasztása egyetlen EK oszlopon (a Np mennyisége az U mellett a legtöbb mintában elhanyagolható).

4.3.2.1. Az Am, Pu, Th és U izotópok elválasztása extrakciós kromatográfiával és elemzése α -spektrometriával – gyors módszer ²¹

A kidolgozott kromatográfiás eljárást ezután beépítettük egy olyan módszerbe, melyben 0.5-1 grammnyi talaj-, üledékmintát tártunk föl $LiBO_2$ -os ömlesztéssel, majd a kihűlt ömledéket 100 mL 1M HNO_3 -ban oldottuk. Reduktív közegben (melyet hidrazin adagolásával értünk el) alkáliföldfém-fluorid (elsősorban CaF_2) csapadékkal koncentráltuk az aktinidákat. A leszűrt csapadékot bórsav adagolása mellett 10 mL 2M HNO_3 -ban oldottuk, majd 50 mg $NaNO_2$ -tel állítottuk be az oxidációs állapotot. (Mohr-só adagolására valódi minták feldolgozásánál általában nincs szükség, mert a redukció a hidrazinos közegben végzett CaF_2 -os előkoncentráálás során megtörténik.) Az így elkészített oldatot pihentetés után vittük föl a TRU gyantaoszlopra, és végeztük a kidolgozott protokoll szerinti elválasztást. Előzetesen mind az ömlesztés körülményeit, mind a CaF_2 -os előkoncentráálás körülményeit megvizsgáltuk és optimalizáltuk. Nyomjelzett talaj- és üledékminták feldolgozása után meghatároztuk γ -spektrometriával, ill. ICP-MS módszerrel az aktinidák megoszlását a különböző frakciókban. Az eredmények megfeleltek a modelloldatok vizsgálata alapján vártaknak. A kidolgozott elválasztási eljárás folyamatábráját a 4.12. ábrán mutatom be.

4.12. ábra: Az Am, Pu, Th, U izotópok gyors meghatározására alkalmas módszer vázlata



ICP-MS méréseket végeztünk továbbá „totalquant” üzemmódban valódi minták feldolgozásakor kapott frakciókon, hogy meghatározzuk az esetleges zavaró komponenseket. Standard talajmintákat tártunk föl a bemutatott ömlesztéses technikával, majd a teljes elválasztás végén kapott frakciókat elemeztük és számoltuk az egyes elemek kitermelését az eredeti mintára ill. a hozzáadott reagensekre vonatkoztatva %-ban. A 4.13. táblázatban bemutatom a NIST-4355 talajminta elemzési eredményeit.

4.13. táblázat: A TRU oszlop elutumaiban detektált elemek. Terhelés: 0.5 g NIST-4355 talaj kémiai feldolgozása után (LiBO_2 ömlesztés, oldás 1M HCl-ban, előkoncentráció CaF_2 -dal, oldás 2M HNO_3 /0.1M NaNO_2 -ben) kapott oldattal. Oszlop: 25 mm hosszú, 4 mm átmérőjű TRU gyanta

NIST-4355	elutum a terhelő %-ban						
	12 mL effluens	5mL 2M HNO_3 / 0.01M NaNO_2	5mL 2M HNO_3 / 0.01M NaNO_2	5mL 2M HNO_3 / 0.01M NaNO_2	Am elutum 5mL 4M HCl	Am elutum 5mL 4M HCl	Am mosó 5mL 4M HCl
Li	92	8	0	0	0	0	0
B	91	10	0	0	0	0	0
K	92	8	0	0	0	0	0
Rb	91	8	0	0	0	0	0
Cs	92	8	0	0	0	0	0
Be	87	9	0	0	0	1	3
Mg	91	9	0	0	0	0	0
Ca	92	8	0	0	0	0	0
Sr	92	8	0	0	0	0	0
Si	91	10	0	0	0	0	0
Pb	89	11	0	0	0	0	0
Bi	0	0	0	0	98	1	3
Ti	52	47	1	0	0	0	0
Zr	91	9	0	0	0	0	0
Hf	91	8	0	0	0	0	0
Mn	98	11	0	0	0	0	0
Fe	72	28	0	0	0	0	0
Co	95	5	0	0	0	0	0
Ni	77	15	3	1	4	1	0
Cu	88	10	0	0	2	0	0
Y	39	50	9	1	0	0	0
Nb	86	14	0	0	0	0	0
Ta	25	25	42	4	4	0	0
W	83	15	1	0	1	0	0
La					N	N	
Ce					N	N	
Pr	0	1	2	3	93	0	0
Nd					N	N	
Sm	0	2	3	5	89	0	0
Eu	6	3	6	8	77	0	0
Gd	3	7	12	14	63	0	0
Tb	5	11	17	18	48	0	0
Dy	11	21	27	20	20	0	0
Ho	23	34	28	11	5	0	0
Er	36	41	19	4	1	0	0
Tm	47	41	11	1	0	0	0
Yb	55	37	6	1	1	0	0
Lu	64	31	2	1	1	0	0

N=nem mértük

Mind a mátrix komponensek, mind a nyomelemek a lantanidák kivételével nem kötődnek meg a TRU oszlopon. A nehéz lantanidák jelentős hányada szintén a 2M HNO₃ terhelőoldat effluensébe kerül, a könnyű lantanidák kötődnek meg a TRU gyantán és eluálódnak az Am-mal együtt. A feldolgozott 0,5-1 g-nyi talajmintákban általában nincs annyi lantanida, amely az Am α -spektrometriás meghatározását zavarná.

A kidolgozott gyors módszert standard referencia talaj- és üledékminták mérésével validáltuk. A 4.14. táblázatban a kémiai kitermeléseket, a 4.15-ben pedig az ismételt mérések eredményeit mutatom be.

4.14. táblázat: Kémiai kitermelések különböző standard referenciaanyagok elemzésénél (feldolgozott mintamennyiség: 0.5 g)

Minta kód	Kitermelés			
	Am	Pu	Th	U
IAEA-384	96%	91%	72%	91%
IAEA-367	100%	92%	95%	92%
IAEA-368	93%	94%	73%	81%
NIST-4357	103%	91%	94%	91%
IAEA-385	91%	59%	84%	21%
IAEA-135	89%	75%	83%	43%
Átlag	96%	85%	84%	75%
STDEV%	5,4%	14%	10%	30%

4.15. táblázat: Az IAEA-135 standard referencia talajminta ismételt mérésének eredményei (feldolgozott mintamennyiség: 0,5 g)

Minta kód	²⁴¹ Am			^{239,240} Pu			²³⁸ Pu		²³² Th			²³⁸ U		
	kitermelés	akt.konc.	1 σ	kitermelés	akt.konc.	1 σ	akt.konc.	1 σ	kitermelés	akt.konc.	1 σ	kitermelés	akt.konc.	1 σ
	-	Bq/kg	Bq/kg		Bq/kg	Bq/kg	Bq/kg	Bq/kg		Bq/kg	Bq/kg		Bq/kg	Bq/kg
135B	0,84	319,8	5,3	0,64	224,8	4,6	40,2	1,4	0,86	43,2	5,1	0,35	28,8	1,8
135_4	0,81	339,5	8,4	0,60	241,6	7,7	43,4	2,4	0,86	31,2	1,6	0,43	24,3	2,2
135_5	0,93	292,2	7,0	0,59	224,7	7,5	41,1	2,4	0,86	35,7	1,7	0,28	32,9	3,2
135F	0,80	284,7	4,3	0,81	188,0	3,2	35,1	1,0	0,87	29,9	1,3	0,42	25,9	1,5
135_1	0,95	294,8	5,3	0,83	198,6	4,2	36,8	1,4	0,88	33,8	2,0	0,29	29,7	3,0
135_2	0,90	369,9	6,3	0,78	281,8	5,5	48,4	1,5	0,88	33,3	1,9	0,41	25,7	2,2
135_3	0,87	315,5	3,0	0,74	209,9	4,6	36,7	1,4	0,85	31,4	2,0	0,37	28,0	2,6
135_8	0,86	321,8	4,7	0,84	215,3	3,5	41,1	1,1	0,89	32,9	1,6	0,28	27,3	1,7
135_6	1,01	304,4	7,6	0,83	205,2	3,4	35,5	1,0	0,39	35,0	2,3	0,78	22,3	1,0
135_7	0,96	271,0	7,1	0,81	196,0	3,3	31,0	1,0	0,98	29,5	1,5	0,56	28,0	1,4
135_9	0,86	291,7	4,3	0,80	193,8	3,3	34,6	1,0	0,83	32,9	1,4	0,60	26,1	1,2
Átlag	0,89	309,6		0,75	216,3		38,5		0,83	33,5		0,43	27,2	
STDEV	0,06	27,9		0,09	27,0		4,9		0,15	3,7		0,16	2,8	
STDEV %	7,3	9,0		12,5	12,5		12,6		18,3	11,2		35,9	10,4	
Referencia érték referencia időben		318,0	8		213	13	43	2		36,9	1,5		30	7
Referencia érték méréskor		309,9	8		212,9	13	37,9	2		36,9	1,5		30	7

Referencia idő:1992-01-01

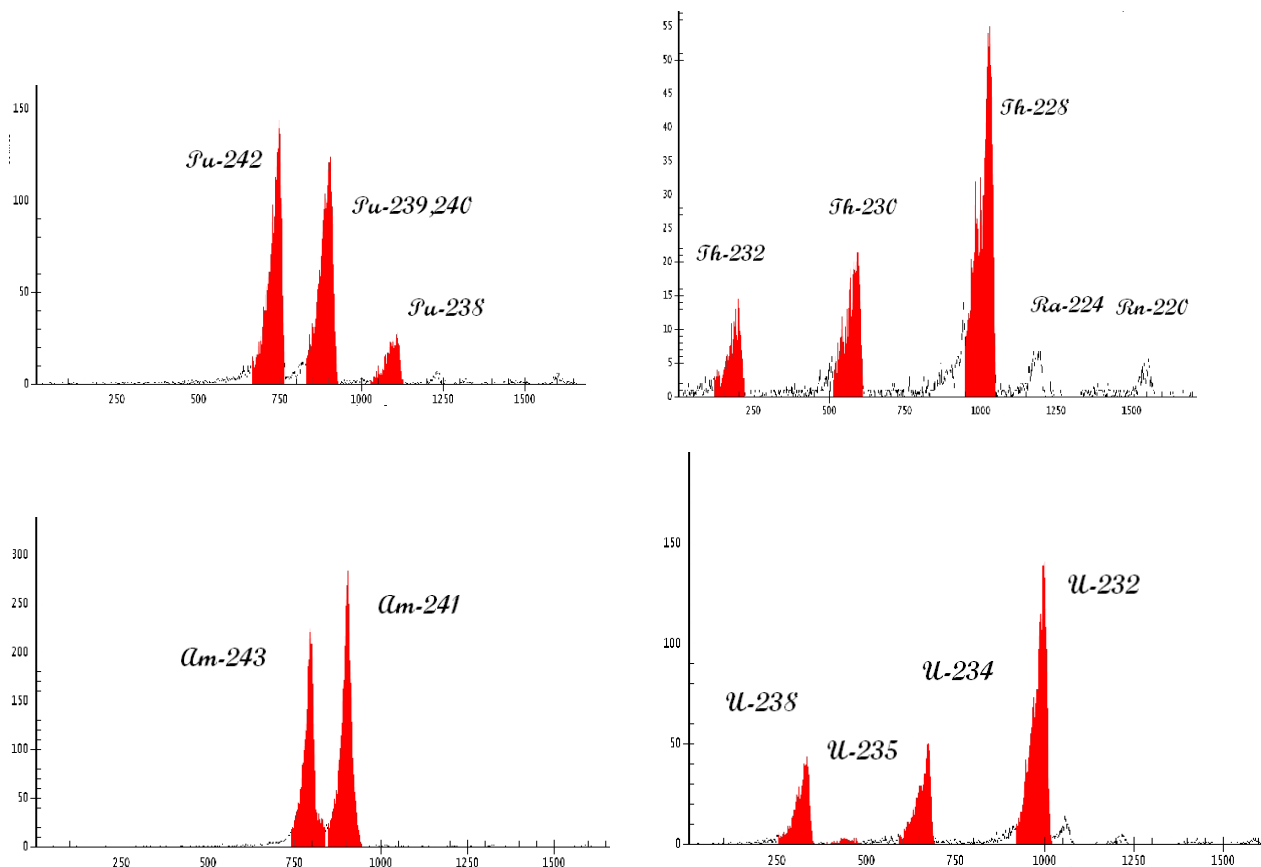
Az átlagos kémiai kitermelések megfelelően magasak ($\geq 75\%$). Az U és a Pu esetében néhány mintában alacsonyabb kitermeléseket mértünk, melyről megállapítottuk, hogy oka a nem elégséges redukció volt az adott mátrixban. A redukció körülményeit megváltoztatva sikerült ezeknél a mintáknál is magasabb kitermeléseket elérni (lásd a 4.15. táblázat utolsó 3 mintáját). Az IAEA-135 üledékmintában mért aktivitáskoncentrációk jól egyeznek a referenciaértékekkel és a mérések ismételhetősége is megfelelő.

A módszer²¹ fő előnyei a következők:

- Az ömlesztéses minta feltárás gyors és teljes.
- Az aktinidák CaF_2 -os előkoncentrációja jó hatásfokú és az utána következő EK elválasztást mátrix függetlenné teszi.
- 1 mL térfogatú TRU gyantaoszlopon történik az Am, Pu, Th, U elválasztás, ami gyors és gazdaságos.
- Az egyes frakciókból közvetlenül (bepárlás, átalakítás nélkül) készíthetők mikrolecsapásos technikával α -források.
- A kémiai kitermelések általában magasak ($\geq 75\%$) és a források radioaktív szennyezőktől mentesek. A frakciók tisztaságának jellemzésére a 4.13. ábrán bemutatott egy-egy α -spektrumot, melyet a módszer alkalmazásával készült forrásokról vettünk föl.
- A teljes elemzés gyors, elvégezhető 24 órán belül (egy éjszakás detektálás mellett).

A módszert a NAÜ seibersdorfi laboratóriumában ^{241}Am és Pu izotópok meghatározására validáltuk talaj és üledékmintákban, és erről külön NAÜ kiadványt jelentettünk meg.³² A módszert illetve annak részeit számos analitikai feladat megoldásában alkalmazzuk (lásd az alkalmazási példákat a fejezet végén).

4.13.ábra: A IAEA-135 minta feldolgozásával kapott Pu, Am, Th és U spektrumok (beütésszám a csatornaszám függvényében)

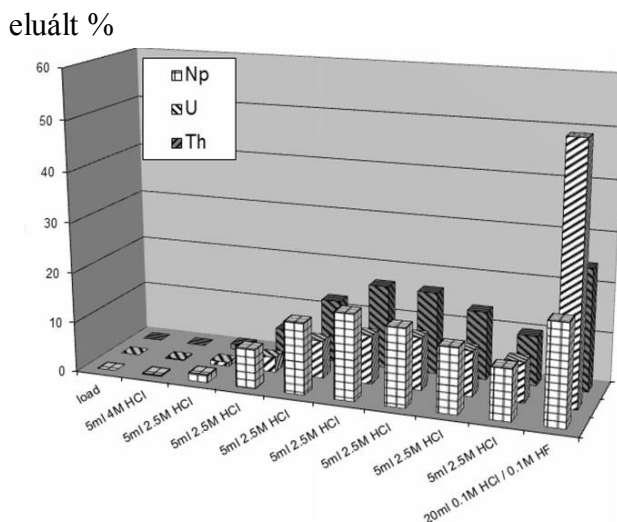


4.3.2.2. Az Am, Pu, Th és U izotópok elválasztására kidolgozott extrakciós kromatográfiás módszer kiterjesztése a Np elválasztására TRU gyanta alkalmazásával²²

A ^{237}Np meghatározása nagy érzékenységgel végezhető el ICP-MS technikával, de az elemzés fő zavaró komponense a szomszédos tömegszámnál detektálható ^{238}U izotóp. Ezt a zavaró hatást nevezi az angol szakirodalom „isotope abundance”-nek, ami a Np esetében azért kritikus, mert a természetes urán izotóp általában nagyságrendekkel nagyobb mennyiségben fordul elő mind a természetes, mind a nukleáris mintákban mint a ^{237}Np . A kétmillió éves felezési idejű ^{237}Np detektálható α -spektrometriával is, de ennek a módszernek az érzékenysége lényegesen kisebb a tömegspektrometriás módszerénél. Az α -spektrometriás elemzést is zavarja az U, elsősorban a ^{234}U , de fontos zavaró komponens a természetes eredetű ^{230}Th is. A ^{237}Np , a ^{234}U és a ^{230}Th α -csúcsai a 4,79; 4,78 és 4,69 MeV energianál láthatók, ezek felbontása spektrometriás eszközökkel nem egyszerű feladat. Mindezek figyelembe vételével a radiokémiai elválasztást úgy kívántuk továbbfejleszteni, hogy megfelelően tiszta frakciókat kapjunk mind a Np, mind a Th és az U esetében.

A TRU gyantán végzett modellkísérletekből kiderült, hogy a Np is megköthető a gyantán IV oxidációs állapotban, de az alkalmazott HCl-as eluensek mellett nem sikerült a Th, Np és az U elválasztása egymástól (lásd a 4.14. ábrát).

4.14. ábra: A Np, az U és a Th elúciós kromatogramja TRU gyantán 2,5M HCl-val. A gyanta térfogata 1 mL, oszlophossz 25 mm, a modelloldat ^{230}Th , ^{237}Np és ^{233}U izotópokat tartalmazott, melyek mennyiségét ICP-MS módszerrel mértük.

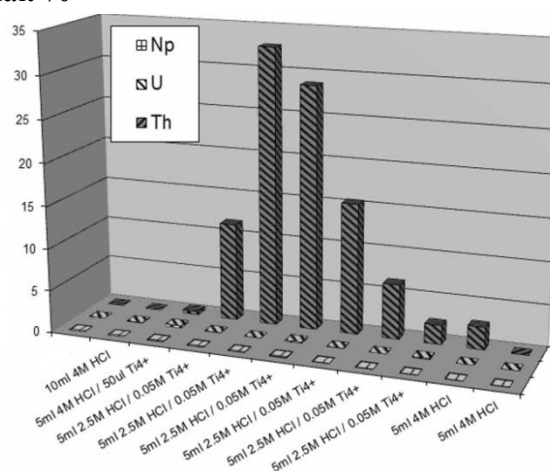


A Th, Np és U elválasztást az oxidációs állapot változtatásával kívántuk az oszlopon megvalósítani, miközben a TRU oszlopra kidolgozott Am és Pu elválasztást változatlanul hagytuk. A Pu eluálása után az erősen redukív közegben, a Th mindig IV oxidációs állapotú, az U pedig a IV és VI oxidációs állapotban van (lásd ennek bizonyítását a publikációban²²). Feltételeztük, hogy a Np(IV) a nem kötődő Np(V) vagy esetleg Np(III) formába alakítva különböző oxidáló- illetve redukálószerekkel, az oszlopról eluálható, majd a Th és az U egyszerűen elválasztható. Az alábbi reagenseket próbáltuk ki: 0,001 mol L⁻¹ és 0,05 mol L⁻¹ KMnO₄, 0,1 mol L⁻¹, 0,001 mol L⁻¹ NaNO₂, 0,05 mol L⁻¹ K₂S₂O₈, 0,05 mol L⁻¹ K₂Cr₂O₇ 1 mol

L^{-1} HNO_3 -ban; $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ TiCl_4 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl -ban, illetve $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ és $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaSO_3 3 mol L^{-1} O_2 mentes HCl -ban és $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ TiCl_3 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl -ban. Egyik esetben sem sikerült a Np-ot eluálni. Ezzel bizonyítottuk, hogy a Np(IV) oxidációs állapota a TRU gyanta hatására nem változtatható meg, holott az ismertett reagensek vizes-savas oldatokban alkalmasak a Np oxidálására vagy redukálására. Természetesen lehetséges, hogy a folyamat csak lassú kinetikájú, vagy az V oxidációs állapoton egyből áthaladva a Np a jól kötődő VI-os oxidációs állapotba jut. Ennek a kérdésnek a további vizsgálata érdekében a közismerten gyors $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ redox rendszerrel terveztünk további kísérleteket.

^{230}Th , ^{237}Np és ^{233}U izotópokat kötöttünk meg TRU oszlopon redukzív $\text{Ti}^{3+}/4\text{M HCl}$ közegből, majd a Ti^{3+} -at kimostuk az oszlopról és $0,05\text{M TiCl}_4/2,5\text{M HCl}$ oldatával eluáltuk az oszlopot és mértük a frakciókban ICP-MS módszerrel a ^{232}Th , ^{237}Np és ^{233}U mennyiségét. A 4.15. ábrán a kapott elúciós kromatogramokat mutatom be.

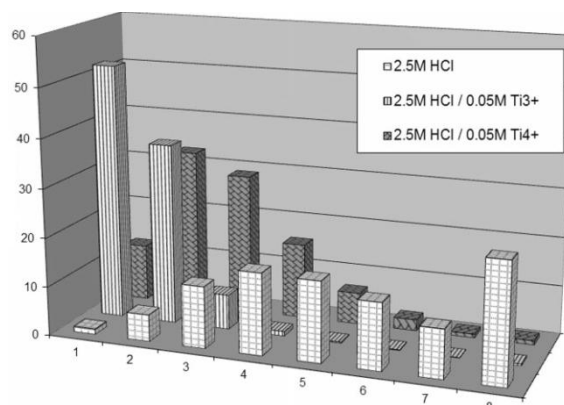
4.15.ábra: ^{232}Th , ^{237}Np és ^{233}U elúciós kromatogramja $0,05\text{M TiCl}_4/2,5\text{M HCl}$ eluenssel eluált %



A $0,05\text{M TiCl}_4/2,5\text{M HCl}$ eluenssel úgy sikerült a Th-ot eluálni, hogy közben a Np és az U az oszlopon maradt. A Np viselkedése tehát nem a IV oxidációs állapotú Th-hoz hasonlít, hanem az ettől lényegesen különböző U-éhoz, amely könnyen oxidálható volta miatt feltételezhetően U(VI)-ként van jelen. Mindebből arra következtettünk, hogy a Ti^{4+} -gyel sikerült a Np-ot is Np(VI)-tá oxidálni. A fenti kísérletet $0,05\text{M TiCl}_3/2,5\text{M HCl}$ eluenssel megismételve a Th továbbra is jól eluálható, de a Np-nak kb. 60 %-a a Th-mal együtt eluálódott, amiből arra következtettünk, hogy a Ti^{3+} a Np-ot valamilyen hányadban redukálta, és a Np(IV) a Th-hoz hasonlóan eluálódott.

Irodalmi adatok¹² és korábbi vizsgálataink is azt mutatták, hogy a HCl -as elúciónál (Ti^{3+} vagy Ti^{4+} reagens nélkül) a Th frontja elnyújtott. Ezért ^{230}Th nyomjelzővel vizsgáltuk a Th elúciós tulajdonságait. Az eredményeket a 4.16. ábrán foglaljuk össze.

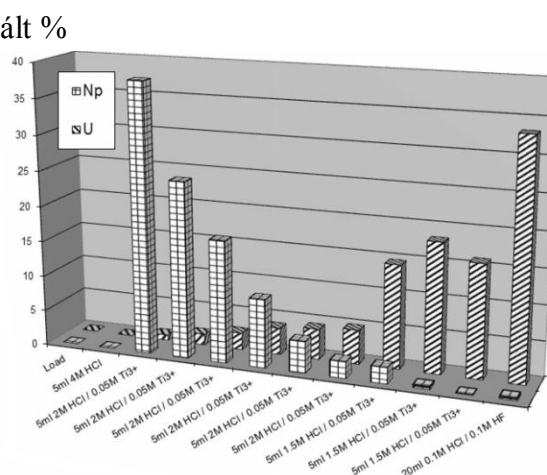
4.16.ábra: ^{230}Th elúciós kromatogramja 2,5M HCl-val, 0,05M TiCl_3 /2,5M HCl, 0,05M TiCl_4 /2,5M HCl eluens 5 mL-es frakcióival
eluált %



Megállapíthatjuk, hogy mind a Ti^{3+} , mind a Ti^{4+} jelenlétében a Th elúció felgyorsul. A Ti az elúcióban Th analóggént viselkedik, kis mértékben kötődik a TRU gyantán majd eluálódik és közben kiszorítja a Th-ot. Meglepő módon a Ti-nak mindkét formája azonosan kedvező hatást gyakorol a Th elúciójára. Az eljárás optimalizálása során végül a Th-ot 2M HCl/0,05M TiCl_4 oldattal eluáltuk.

A Th sikeres elválasztása után végül a Np és az U elúcióját optimalizáltuk. Előbb a Np-ot eluáltuk 2M HCl/0,05M TiCl_3 reagenssel, mely feltételezhetően a Np-ot Np(IV)-gé redukálja, amely a Th-hoz hasonlóan kiszorítható a gyantáról. Az U is redukálódik a Ti^{3+} reagenssel, de pozitívabb elektródpotenciálja miatt ez a redukció lassabb, mint a Np-é, így az U elúciója is késleltetett. A Np és az U kromatográfiás elválasztását a 4.17. ábra szemlélteti.

4.17.ábra: A Np és az U elúciós kromatogramja 0,05M TiCl_3 /2,0M HCl, majd 0,05M TiCl_3 /1,5M HCl eluensekkel
eluált %



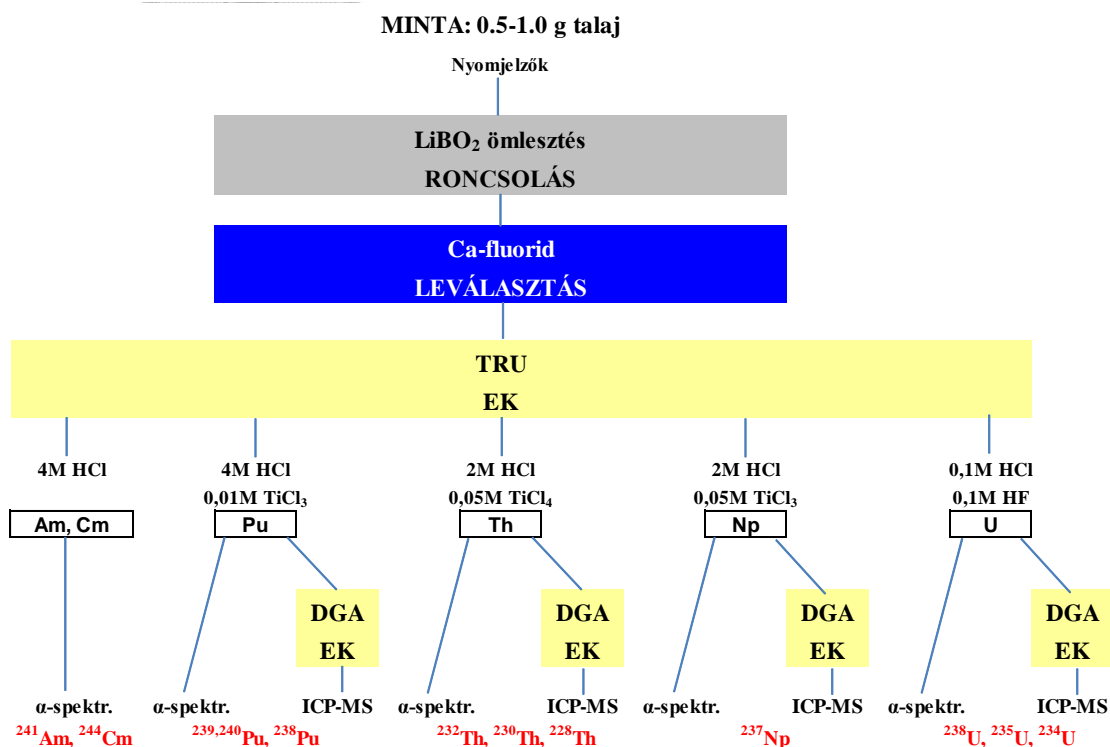
Az ily módon optimalizált eljárásban bár a Np és U csúcsok szétválnak, mégis kb. 90 %-os Np kitermelés mellett az U-nak közel 10%-a szennyezi a Np frakciót. Ezért ICP-MS mérések esetén a Np-ot további lépésben tisztítani kell.

Az aktinidák meghatározására kidolgozott, TRU gyanta használatán és α -spektrometriás elemzésen alapuló módszer főbb lépései a következők (lásd a folyamatábrát a 4.18. ábrán):

- 0,5-1,0 g szilárd mintához (talaj, üledék) nyomjelzők adagolása: ^{243}Am - ^{239}Np , ^{242}Pu , ^{232}U - ^{228}Th (^{229}Th),
- feltárás ömlesztéssel LiBO_2 -tal,
- ömledék oldása 100 mL 1M HNO_3 -ban,
- aktinidák előkoncentrációja redukzív közegben CaF_2 csapadékkal,
- csapadék oldása 15 mL 2M HNO_3 oldattal, oxidációs állapot (Pu(IV), Np(IV), U(IV, VI) beállítása NaNO_2 -tel,
- kromatográfiás elválasztás egyetlen kis méretű TRU gyanta-oszlopon (1 mL gyanta):
terhelés: 15 mL 2M HNO_3 /0,1M NaNO_2 oldatból,
Am elúció: 10 mL 4M HCl ,
mosás: 5 mL 4M HCl ,
Pu elúció Pu(III)-lént: 10 mL 4M HCl /0,01M TiCl_3 ,
mosás: 15 mL 4M HCl , 5 mL 4M HCl /0,05M TiCl_4 ,
Th elúció Th kiszorításával Ti reagenssel: 20 mL 2M HCl /0,05M TiCl_4 , miközben a Np és az U oxidálódik Np(VI)-tá ill. U(VI)-tá,
mosás: 15 mL 4M HCl a Ti^{4+} eltávolítására,
Np elúció Np(IV)-ként: 20 mL 2M HCl /0,05M TiCl_3 ,
mosás: 10 mL 2M HCl a Ti^{3+} eltávolítására,
U elúció: 20 mL 0,1M HCl /0,1M HF .
- az aktinida frakciók mindegyikéből közvetlenül NdF_3 mikrocspadékkal α -forrás készítése.

A módszert modell-oldatokkal, dörzsmintákkal és standard referencia talajmintával teszteltük, a kémiai kitermelések a teljes folyamatban az α -forrás készítésével együtt az Am, Pu, Th, Np és U esetében 69, 86, 58, 52 illetve 50 %-nál mindig nagyobbak voltak, ami az összetett eljárásban jónak mondható. A frakciók tisztasága is megfelelő volt.

4.18.ábra: Az aktinidák elválasztásának és meghatározásának folyamatábrája (az ICP-MS mérések részleteit lásd a 4.3.2.3. pontban)



4.3.2.3. Az aktinidák elválasztására kidolgozott - TRU gyantán végzett - elválasztási eljárás illesztése az α -spektrometriás illetve az ICP-MS méréstechnikához²²

Az analízis érzékenységének és megbízhatóságának növelése érdekében célul tűztük ki, hogy az α -spektrometriás detektálás mellett több izotópot ICP-MS technikával is meghatározzunk. Ez különösen előnyös a ^{237}Np , a ^{238}U , a ^{235}U , a ^{232}Th esetében, ahol az érzékenység nagyságrendekkel növelhető. A Pu esetében ICP-MS méréssel kimutatható egymás mellett a ^{239}Pu és a ^{240}Pu . α -spektrometriával alacsonyabb detektálási határral mérhetőek a ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm izotópok, a ^{228}Th valamint a ^{238}Pu .

Ahhoz, hogy a kromatográfiás elválasztás során kapott frakciókat ICP-MS berendezésbe adagolhassuk, el kell távolítani a zavaró komponenseket, így elsősorban a különböző Ti specieszeket, hogy a minták sótartalma legalább 0,1% alá csökkenjen, valamint egyes aktinidákat célszerű tovább tisztítani, hogy megfelelő dekontaminációs tényezőt érjünk el. Például a ^{237}Np mérése esetén nyomnyi ^{238}U is zavar.

A TRU gyantán elválasztott aktinida-frakciókat DGA gyantán tisztítottuk meg. A DGA gyanta inert hordozón megkötött N,N,N',N'-tetra-n-octil-di-glikolamid (a TrisKem International regisztrált terméke), amelynek különösen nagy a szelektivitása mind a III, IV és VI oxidációs állapotú aktinidákra. A DGA 4M-os vagy annál nagyobb koncentrációjú HNO_3 -as és HCl -as oldatokból 10^3 vagy annál nagyobb megoszlási hányadossal köti meg semleges tri-dentát komplexként az aktinidákat, nevezetesen az Am, Pu, Th elemeket és a megoszlási hányados U esetében is nagyobb 100-nál³³. Tapasztalatunk szerint a Np is megköthető DGA gyantán. A frakciók tisztításához 150 mg-nyi gyantából készült mikrokollonákat használtunk, melyeken gyorsan elvégezhető az elválasztás. Az aktinida frakciókat 4M HCl -as közegben (átformálás nélkül) vittük fel az oszlopokra, a zavaró komponenseket mostuk és végül az aktinidákat híg savval eluáltuk. Az egyes eljárásokat részletesen bemutattuk egy 2013-ban megjelent cikkünkben²².

Ezt a módszert is teszteltük modell-oldatokkal, dörzsmintákkal és standard referencia talajmintával, a kémiai kitermelések a teljes folyamatban a Pu, Np és U esetében 44-70, 36-58 illetve 41-71 % közt változtak, mindig valamivel kisebbek voltak az α -spektrometriához készített források kitermelésénél. Az Am és a Th esetében nem végeztünk ICP-MS méréseket. A frakciók tisztasága az ICP-MS elemzésekhez megfelelő volt.

Megfelelő detektálási határ elérése érdekében a minták tipikus aktinida-tartalma alapján terveztük meg a TRU gyantán elválasztott frakciók osztását a kétféle méréshez, az α -spektrometriához és az ICP-MS-hez. A tipikus detektálási határok 0,5 g üledék mérésekor meglehetősen alacsonyak, értéküket konkrét példán a 4.16. táblázatban mutatom be.

A táblázat mutatja, hogy a kétféle méréstechnika jól kiegészíti egymást, és bizonyos esetekben az eredmények összehasonlítására is alkalmas, mint például a $^{239,240}\text{Pu}$ össz aktivitása mindkét módszerrel hasonló érzékenységgel határozható meg.

4.16. táblázat: Mért detektálási határok IAEA-135 referenciaminta (0.5 g) esetében
NM: nincs mérés)

	α - spektrometria [mBq/g]	ICP-MS [mBq/g]
²⁴¹ Am	0,5	NM
²³⁸ Pu	0,6	NM
²³⁹ Pu	NM	0,4
²⁴⁰ Pu	NM	1,1
²⁴¹ Pu	NM	674
^{239,240} Pu	0,3	NM
²²⁸ Th	0,5	NM
²³⁰ Th	0,4	15
²³² Th	0,1	0,005
²³⁷ Np	0,4	0,01
²³⁴ U	0,3	0,38
²³⁵ U	0,5	0,001
²³⁸ U	0,5	0,004

A módszer validálási eredményeiből példaként az IAEA-135 standard referenciaanyag mérési eredményeit mutatom be a 4.17. táblázatban.

4.17. táblázat: Az IAEA-135 standard referenciaanyag elemzési eredményei

	ICP-MS			α -spektrometria			Referencia értékek a mérés idején		
	Aktiv.konc. [Bq/g]	szórás (1 σ) [Bq/g]	rel.szórás [%]	Aktiv.konc. [Bq/g]	szórás (1 σ) [Bq/g]	rel.szórás [%]	Aktiv.konc. [Bq/g]	szórás (1 σ) [Bq/g]	rel.szórás [%]
²⁴¹ Am	NM	NM	NM	0.389	0.009	2.4%	0.370*	0.063	17.1%
²³⁸ Pu	NM	NM	NM	0.036	0.002	6.6%	0.037	0.002	4.7%
²³⁹ Pu	0.13	0.007	5.6%	NM	NM	NM	-	-	-
²⁴⁰ Pu	0.095	0.005	5.7%	NM	NM	NM	-	-	-
²⁴¹ Pu	1.325	0.249	18.8%	NM	NM	NM	-	-	-
^{239,240} Pu	0.225	0.009	4.0%	0.224	0.008	3.6%	0.213	0.013	6.1%
²²⁸ Th	NM	NM	NM	0.043	0.006	14.1%	0.035*	0.003	9.0%
²³⁰ Th	0.11	0.03	30.6%	0.08	0.01	13.5%	0.069*	0.006	9.0%
²³² Th	0.041	0.006	13.7%	0.037	0.005	14.4%	0.037	0.001	4.1%
²³⁷ Np	0.0007	0.0001	12.3%		<LD		-	-	-
²³⁴ U	0.026	0.001	5.5%	0.019	0.004	10.6%	0.028	0.006	19.6%
²³⁵ U	0.0014	0.0001	4.6%	0.0012	0.0004	28.0%	0.001	0.0003	31.0%
²³⁸ U	0.03	0.001	4.7%	0.023	0.003	7.0%	0.03	0.005	15.8%

NM: nincs mérés

Th kitermelést α -spektrometriából

* információs érték

Az eredmények összességében jól (a mérési bizonytalanságon belül) egyeznek a referencia illetve az információs értékekkel. Jó az egyezés az α -spektrometriával mért ^{239,240}Pu aktivitás és az ICP-MS-sel mért ²³⁹Pu és ²⁴⁰Pu aktivitás összege között is. A Th és U izotópok eredményei szintén megfelelnek a referencia illetve az információs értékeknek. A ²³⁷Np aktivitáskoncentrációjáról nincs irodalmi adat.

Összefoglalva megállapítható, hogy a kidolgozott módszer alkalmas a Th, U, Np, Pu és Am(Cm) elválasztására és elemzésére α -spektrometriával és ICP-MS mérés technikával. A két független méréssel több és pontosabb információt kapunk a minta aktinidatartalmáról mint

egyetlen mérés technika esetében. Különböző mintatípusokban a következő izotópok határozhatóak meg: ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}U , ^{235}U , (^{236}U), ^{238}U , ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm .

4.3.3. Alkalmazási példák aktinidák elválasztására TRU gyanta használatával

és meghatározására α -spektrometriával és/vagy ICP-MS mérés technikával

A módszer különböző változatait rendszeresen használjuk elsősorban radioaktív hulladékok és környezeti minták elemzésére. Nukleáris mintáknál (atomerőművi primer víz, radioaktív hulladékok) legtöbb esetben a Pu és az U, valamint az Am és Cm izotópok mérésére van szükség. Amennyiben nagyobb mintamennyiségek (>10 g) feldolgozásával érhetjük el a kívánt érzékenységet, akkor általában az U és Pu elválasztását a 4.1. fejezetben ismertetett módon UTEVA gyanta használatával végezzük, majd a 4.3.2.1. fejezetben bemutatott módon választjuk el az Am(Cm)-ot TRU gyanta alkalmazásával. Amennyiben kisebb mintamennyiségek feldolgozása is elegendő a megfelelő detektálási határ biztosításához, akkor a TRU gyanta alkalmazásán alapuló gyors módszert használjuk (4.3.2.2. fejezet), amelyben egyetlen oszlopon választjuk el az Am(Cm), Pu, Th és U frakciókat illetve szükség esetén a Np frakciót (4.3.2.3. fejezet) is. Annak eldöntésére, hogy melyik módszerre van szükség a hulladék mintákból előzetesen össz-alfa mérést végzünk. A feltárt minta kis aliquotjából NdF_3 -os mikrolecsapással nyomjelzők adagolása nélkül redukív közegben α -forrást készítünk, és az α -spektrometriás eredmények alapján becsüljük meg nemcsak a minta, hanem a nyomjelző mennyiségét is.

Környezeti minták természetes radioaktivitásának meghatározásakor a vizsgálatok tárgya az U és a Th aktivitása, melyet szintén az UTEVA módszerrel végzünk.

Az alábbiakban fontosabb alkalmazási példákat sorolok fel.

1. *Standard referenciaanyagok rendszeres vizsgálata minőségellenőrzési célból.*

A Radanal Kft. Radiokémiai Laboratóriumának minőségellenőrzési rendszerén belül évente mérjük standard referenciaanyagokban az aktinidák koncentrációját. Így meghatározzuk a ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am aktivitáskoncentrációját a MAPEP (Mixed Analyte Performance Evaluation Program) standard referencia talajmintájában, a MAPEP-06-MaS-15 mintában. Továbbá rendszeresen részt veszünk hazai és nemzetközi összemérésekben. Példaként bemutatom a varsói Institute of Nuclear Chemistry and Technology (ichtj) által szervezett összemérésben (Proficiency testing) 2013-ban elért eredményeinket (4.18. táblázat). ^{241}Am -et és ^{239}Pu -et kellett meghatározni ivóvíz és búzaliszt mintákban. A lisztmintákat elhamvasztottuk, majd 65% HNO_3 és 30% H_2O_2 segítségével feltártuk, a maradékot feloldottuk. A víz- és feltárt lisztmintákban CaF_2 -dal koncentráltuk az aktinidákat, majd TRU gyantán végeztük el az elválasztást és α -forrásokat készítettünk. Az Am frakciókban a forrás készítés előtt Am-lantanida elválasztást is végeztünk TEVA gyanta használatával.

4.18. táblázat: Mérési eredmények az ichtj által 2013-ban szervezett nemzetközi összemérésben

Analit Minta kód	egység	Mért x érték	értékek u szórás (k=1)	Referencia x _{ref} érték	értékek u _{ref} szórás (k=1)	z- score	zeta- score
²⁴¹ Am A1/13 ivóvíz	Bq/dm ³	4,76	0,13	5,01	0,07	-0,5	-1,7
²⁴¹ Am A2/13 liszt	Bq/dm ³	11,3	0,27	11,48	0,15	-0,2	-0,6
²³⁹ Pu P1/13 ivóvíz	Bq/dm ³	0,787	0,034	0,903	0,051	-1,2	-1,9
²³⁹ Pu P2/13 liszt	Bq/dm ³	0,564	0,021	0,613	0,025	-0,3	-2,0

Az eredmények mind a pontossági, mind a precizitási kritériumnak megfeleltek. (Pontossági kritérium: $|x_{ref} - x| < 2,58(u_{ref}^2 + u^2)^{1/2}$; precizitási kritérium: $u_{rel} < 3\%$)

2. Aktinida izotópok meghatározása kis mennyiségű radioaktív hulladékokban

Évek óta elemzünk aktinidákat a paksi atomerőmű folyékony radioaktív hulladékaiban. A 2003-as paksi üzemzavar következtében a hulladékáramokban a normál üzemi körülményekhez képest nagyságrendekkel magasabb aktinidakoncentrációk is előfordulnak. Az ilyen minták elemzésénél kis mintamennyiségből, néha csak 1-1 mL vagy akár ennél kevesebb mintából kell kiindulni és ezekhez a mintarészekhez adhatóak a kismennyiségű rendkívül drága nyomjelzők. Annak érdekében, hogy az elemzett aliquot jellemző legyen nagyobb hulladékmennyiségre, a megkevert mintáknak 10-100 mL-ét tárjuk föl, majd a homogén oldatnak vesszük a megfelelően kis hányadát, amelyet nyomjelzünk és feldolgozunk. Ilyenkor a TRU gyanta használatán alapuló „gyors” elválasztást alkalmazhatjuk. A radionuklidokat általában α -spektrometriával határozzuk meg. Példaként bemutatok néhány mérési eredményt 2012-ből, melyeket ezzel a módszerrel kaptunk (4.19. táblázat).

A mérési eredményekből a 4.2. fejezet 4.7. táblázatában bemutatott adatokból levonható következtetésekhez hasonló konklúziók vonhatók le. A kiválasztott három tartályban a tartály aljáról vett mintákban 10^5 Bq/L nagyságrendben mérhető a ^{239,240}Pu, ²³⁸Pu és a ²⁴¹Am, ugyanakkor az U izotópok aktivitása nagyságrendekkel kisebb. A nagy transz-urán aktivitások mutatják, hogy a tartályokban az üzemzavarban kontaminálódott hulladékot tárolnak. Az elemzési eredmények alapján határozzák meg az egyes hulladék típusokra vonatkozó „scaling faktorokat”, melyek segítségével a nem elemzett minták radioaktivitását és annak összetételét becsülik. Ezek az eredmények a radioaktív hulladék kezelési és tárolási stratégia alapjául szolgálnak.

4.19. táblázat: Pu, Am, Cm és U izotópok elemzése folyékony radioaktív hulladékokban a TRU gyanta használatán alapuló gyors módszerrel

Sor- szám	Tartálykód	²³⁸ Pu		^{239/240} Pu	
		1 σ	1 σ	1 σ	1 σ
		(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)
6	01TW15B001 A	9.37E+04	3.38E+03	9.84E+04	3.53E+03
9	01TW30B002 A	1.38E+04	4.48E+02	1.25E+04	4.08E+02
12	01TW30B005 A	1.22E+02	4.71E+00	9.63E+01	3.88E+00

		²⁴¹ Am		²⁴⁴ Cm		²⁴² Cm	
		1 σ	1 σ	1 σ	1 σ	1 σ	1 σ
		(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)
6	01TW15B001 A	8.73E+04	3.23E+03	1.22E+04	7.27E+02	≤ 2.23E+02	
9	01TW30B002 A	1.33E+04	4.55E+02	2.77E+03	1.18E+02	3.81E+01	9.55E+00
12	01TW30B005 A	2.13E+02	8.75E+00	4.68E+01	3.00E+00	≤ 8.18E-01	

		²³⁸ U		²³⁵ U		²³⁴ U	
		1 σ	1 σ	1 σ	1 σ	1 σ	1 σ
		(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)	(Bq/dm ³)
6	01TW15B001 A	≤ 1.14E+03		≤ 1.66E+03		≤ 1.67E+03	
9	01TW30B002 A	8.79E+00	3.60E+00	≤ 7.73E+00		3.39E+01	6.88E+00
12	01TW30B005 A	≤ 3.79E-01		≤ 5.67E-01		1.15E+00	3.04E-01

3. Aktinida izotópok meghatározása kismennyiségű környezeti és biológiai mintákban

A „gyors” módszer kis mennyiségű környezeti minták, általában 1 g talaj, üledék vagy hamu feldolgozására alkalmas, mert ennél nagyobb mennyiségeket nehéz ömlesztéssel feltárni, sok vasat tartalmaznak, amely kiszorítja a kis méretű TRU oszlopról az aktinidákat, olyan mennyiségben lehet bennük urán és tórium, amely már az oszlop kapacitását is igénybe veszi, és tartalmazhatnak annyi lantanidát, amely az Am frakcióba kerülve az α -források vastagságát növeli nem elhanyagolható mértékben. Némely speciális esetben feldolgozható 5 g környezeti minta, de ekkor már a minta összetételét célszerű ismerni. A módszer előnye a gyorsasága, vagyis az, hogy 24 órán belül eredményt szolgáltat. Mindezek miatt a módszer ajánlott alkalmazási területe baleseti helyzetekben a környezeti aktinida szennyezettség felmérése, nukleáris létesítmények potenciális környezetszennyezésének felderítése.

A gyors módszer alkalmazásával határoztuk meg a KFKI telephelyen a speciális szennyvízcsatornában az aktinidák mennyiségét és mértünk ²⁴¹Am izotóppal kontaminált iszapot, melynek később a forrását is sikerült felderíteni. A 4.20. táblázatban néhány iszapminta elemzési eredményeit mutatom be.

4.20. táblázat: Nukleáris létesítmény szennyvíz-aknájából 2013-ban vett minták aktinida szennyezettsége

Minta	Minta mennyiség g ill ml	Izotóp	Aktivitáskoncentráció Bq/L ill. Bq/kg száraz	Szórás (1σ) %
PI. víz (<0,45 μm)	500	Am-241	0.010	4.7
PI. iszap (≥0,45 μm)	0.105	Am-241	23400	1
		Th-232	11,4	28
		U-238	58	12
		U-235	6,7	33
		U-234	120	8.3
		Pu-239,240	89	10
PII. víz (<0,45 μm)	100	Am-241	LD	
PII. iszap (≥0,45 μm)	0.5	Am-241	8800	5
		Th-232	NM	
		U-238	17.6	9
		U-235	LD	
		U-234	30	8
		Pu-239,240	22	9

A módszerrel viszonylag gyorsan lehetett az iszapmintákban kimutatni a ²⁴¹Am szennyezettséget. Az Am egyértelműen az iszapban koncentrálódott, a vízben koncentrációja a mentességi szintnél lényegesen alacsonyabb volt. Időközben gondoskodtak a szennyezett iszap eltávolításáról.

2013. decemberében a püspökszilágyi radioaktív hulladéktároló telephelyén hulladék csomagok feldolgozása közben három alkalmazott és a munkaterület ²⁴¹Am-mal szennyeződött el, amit egésztest-számlálással valamint helyszíni γ-spektrometriás mérésekkel mutattak ki. A kontaminált személyeket ért dózis meghatározásához a legmegfelelőbb módszer a vizelet vagy széklet elemzése, mert ezzel az inkorporált szennyezés azonosítható és elkülöníthető a felületi szennyezettségtől. A gyors módszer első fázisát alkalmaztuk a vizeletminták mérésére, vagyis a TRU gyantáról eluált Am frakciót dolgoztuk fel. A mintaelőkészítéskor egyszerű savas roncsolást alkalmaztunk az ömlesztés helyett, előkoncentrálásra nem volt szükség és így is 1 napon belül kaptunk eredményt, melyet a 4.21. táblázatban mutatok be.

4.21. táblázat: ²⁴¹Am inkorporációt szenvedek dolgozók vizeletében mért aktivitások (2013. dec. 17.)

Minta kód Izotóp	Am-C		Am-D		Am-K	
	akt.konc. (Bq/l)	szórás σ (Bq/l)	akt.konc. akt. (Bq/l)	szórás σ σ (Bq/l)	akt.konc. akt. (Bq/l)	szórás σ σ (Bq/l)
Am-241	1.50E-01 ±	1.53E-02	6.21E-02 ±	8.90E-03	8.71E-01 ±	3.88E-02

A vizelettel, az inkorporációt követő 1 héttel, kiválasztódó tized Bq illetve 1 Bq nagyságrendű ²⁴¹Am aktivitás Sv nagyságrendű effektív dózist jelent a kontaminált személy számára.

4. Aktinida izotópok meghatározása dörzsmintákban

Dörzsmintákat felületek szennyezettségének mérése és biztosítéki (safeguards) elemzések céljából egyaránt szoktak venni. Az utóbbi esetben az elemzések célja eltitkolt nukleáris tevékenység felderítése a tevékenység helyszínén maradt nyomnyi jellegzetes szennyezők elemzése révén. Az analitikus számára nagy kihívást jelentő feladat elsősorban nukleáris anyagok, hasadóanyagok és ezekből keletkező izotópok kimutatására irányul. Safeguards analitikai vizsgálatokat a NAÜ szakértői által gyűjtött mintákon a NAÜ speciális nagytisztaságú laboratóriumaiban végeznek. A vizsgálatok hagyományos tárgyai az urán és a plutónium izotópjai, ezek izotóparánya, ami a keletkezési hely ujjlenyomataként értelmezhető és a tevékenység kimutatására használható. Az egyéb aktinidák vizsgálata felé az utóbbi években fordult a figyelem. Ezek kiegészítő információt szolgáltathatnak a dörzsmintában kimutatott szennyeződés eredetéről³⁴.

A mi kutatásaink célja olyan összetett radiokémiai elválasztás kidolgozása volt, melyben a legfontosabb aktinida izotópok, az U, a Pu mellett a Np, az Am, a Cm és a Th nuklidjai is meghatározhatóak mind ICP-MS, mind α -spektrometriás mérés technikával. Erre a feladatra alkalmas a 4.3.2.3. fejezetben bemutatott TRU gyanta használatán alapuló elválasztás, ahol az ICP-MS mérésre szánt frakciókat DGA gyantán tovább tisztítottuk. Példaként bemutatom azokat az eredményeket, amelyeket referencia dörzsminták elemzésével kaptunk, melyekben az U (WIM-5-U) és a Pu (NBL CRM 122) mennyisége ismert volt (4.22. táblázat). A kémiai feldolgozást kis mértékben átalakítottuk, hogy dörzsminták vizsgálatára is alkalmas legyen. A dörzsmintákat hamvasztottuk, majd nedves savas bepárlással tártuk föl. Elhagytuk a CaF_2 -os előkoncentrációt és az oxidációs állapot beállítása után közvetlenül vittük fel az oldatot a TRU oszlopra. A teljes mintának csak egy részét használtuk az elemzéshez a nagy U és Pu tartalom miatt (1 μg ill. 1 ng). Az Am, Pu, Th, Np és U α -spektrometriás méréséhez a minták 100, 90, 20, 90 ill. 50%-át használtuk, a többi tisztítás és hígítás után került ICP-MS mérésre (lásd az elválasztás folyamatábráját a 4.18. ábrán).

4.22. táblázat: Safeguards célú referencia dörzsmintában (Swipe-3) mért Am, Pu és U izotópok aktivitása

	ICP-MS			α -spektrometria			Referencia értékek a mérés idején		
	Aktivitás [Bq]	szórás (1 σ) [Bq]	rel. szórás [%]	Aktivitás [Bq]	szórás (1 σ) [Bq]	rel. szórás [%]	Aktivitás [Bq]	szórás (1 σ) [Bq]	rel. szórás [%]
²⁴¹ Am	NM	NM	NM	13	0.3	2.10%	10.2	0.7	7.10%
²³⁸ Pu	NM	NM	NM	3	0.2	5.60%	3.2	0.2	5.40%
²³⁹ Pu	23	0.8	3.40%	NM	NM	NM	24	1	5.00%
²⁴⁰ Pu	11.1	0.4	3.50%	NM	NM	NM	11.7	0.6	5.00%
²⁴¹ Pu	115	16	13.80%	NM	NM	NM	115	6	5.00%
^{239,240} Pu	34.2	0.9	2.60%	31	1	4.60%	36	1	5.00%
²³⁴ U	0.0175	0.0006	3.30%	<LD			0.0143	0.0007	5.00%
²³⁵ U	0.00068	0.00002	2.30%	<LD			0.00065	0.00003	5.00%
²³⁸ U	0.0138	0.0003	2.30%	<LD			0.0135	0.0007	5.00%

Az eredmények általában a mérési bizonytalanságon belül egyeznek a referencia értékekkel. Kivételt képez a ^{241}Am és $^{239, 240}\text{Pu}$ α -spektrometriás, a ^{234}U ICP-MS eredménye, ahol az eltérés 27%, -14% ill. 22% volt, míg a mérési bizonytalanságok 2,1%, 4,6% és 3,3% értéknek adódtak.

Am, Pu és U izotópokat határoztunk meg a Budapesti Kutatóreaktor technológiai helységeiből vett dörzsmintákban is az ismertett gyors módszerrel. Az eredmények a terület szennyezettségének felméréséhez és az eredményes dekontamináláshoz járultak hozzá.

A TRU gyanta alkalmazásán alapuló gyors módszert nemcsak alkalmazzuk, hanem több helyen tanítjuk. Így 2013-ban bemutattuk a finn loviisai atomerőmű munkatársának, aki α -spektrometriás méréseket fog bevezetni az erőművi gyakorlatba. A módszert elméletben és gyakorlatban is bemutattuk a varsói Institute of Nuclear Chemistry and Technology (ichtj) PhD hallgatóinak. 2014. áprilisában a módszert a NAÜ által szervezett továbbképző tanfolyamon tanították az Argonne National Laboratoryban.

A 4.3. fejezetben bemutatott kutatás egy részéből készült Mácsik Zsuzsanna PhD disszertációja (2013).

4.3.4. Tézispont

Kidolgoztunk egy olyan kombinált és gyors elemzési eljárást, mellyel LiBO_2 -os ömlesztés után CaF_2 -os előkoncentrációt követően egyetlen TRU gyantával végzett extrakciós kromatográfiás elválasztással, majd α -spektrometriás méréssel határozzuk meg a ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th és ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm izotópok aktivitását különböző kis mennyiségű (tipikusan $\leq 1\text{g}$) szilárd mintákból. A módszert az aktinidák oxidációs állapotának beállításával a ^{237}Np meghatározására is kiterjesztettük, továbbá tisztító lépés beiktatása után alkalmassá tettük ICP-MS mérésre. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit és teljesítményjellemzőit (kitermelés, mérési bizonytalanság, detektálási határ). A módszert teszteltük és validáltuk nukleáris és környezeti minták elemzésére, eredményesen alkalmazzuk különböző környezeti, nukleáris (atomerőművi hulladékok) és biztosítéki célból vett dörzsminták vizsgálatára. A módszer pontos és lényegesen egyszerűbb és gyorsabb, mint a hagyományos eljárások, alkalmas baleseti helyzetben 24 órán belül a felsorolt aktinidák meghatározására. Az Am és Pu izotópok meghatározására alkalmas gyors módszer a NAÜ ajánlott eljárása.

Irodalmi hivatkozások a 4. fejezethez

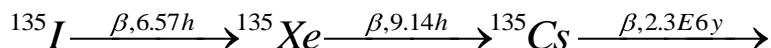
1. Hózer Z., **Vajda N.**: Fűtőelemek üzemi viselkedése, fűtőelem-ellenőrzés, fejezet az Atomerőművek üzemtana II/4 c. könyvben (szerkesztő: Csom Gyula), Pauker Nyomdaipari Kft., Budapest, 2012. pp. 3-126.
2. **N. Vajda**, C. K. Kim: Determination of Pu isotopes by alpha spectrometry: a review of analytical methodology, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010, 283, 203-223,
3. **N. Vajda**, C. K. Kim: Determination of ^{241}Am by alpha spectrometry: a review of analytical methodology, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 284(2), 341-366, 2010.
4. **N. Vajda**, C-K. Kim: Determination of transuranium (Pu, Np, Am, Cm) isotopes: a review of analytical methodology, *Anal. Chem.*, 2011, 83(12), 4688-4719.
5. **N. Vajda**, P. Martin, C-K. Kim: Alpha spectrometry., chapter 6 in *Handbook of Radioactivity Analysis*, ed. M. F. L'Anunziata, Elsevier, 2012.
6. Choppin, G. C., Bond, A. H., Hromadka, P. M. (1997). Redox speciation of plutonium. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **219**, 203-210.
7. G. H. Coleman, *The Radiochemistry of Plutonium*, National Academy of Sciences, National Research Council, NAS-NS 3058, USA, 1965.
8. C. W. Sill, C. P. Willis: Determination of Radioisotopes of Cerium, Barium, Lanthanum, and Neptunium after Separation by Barium Sulfate, *Anal. Chem.*, 38 (1), pp 97–102, (1966)
9. Holm E., Ballestra S.: Determination of Pu, A, and Cm in Biological Samples, Sediment, Soil, Water and Air Filters, in *Measurement of Radionuclides in Food and the Environment*, A Guidebook, IAEA Technical Report Series 295 1989.
10. LaRosa J., Cooper E.L., Ghods-Esphahani A., Jansta V., Makarewitz M., Shawky S., **Vajda N.**: Radiochemical Methods Used by the IAEA's Laboratories at Seibersdorf for the Determination of ^{90}Sr , ^{144}Cs and Pu Radionuclides in Environmental Samples Collected for the International Chernobyl Project. *J. Environ. Radioactivity* 17 (1992) pp. 183-209
11. Horwitz, E. P., Dietz, M., Chiarizia, R., Diamond, H., Maxwell, S. L., Nelson, M. R. (1995). Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Anal. Chim. Acta* **310**, 63-78.
12. Horwitz, E. P. (1992). Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* **266**, 25-37.
13. Horwitz, E. P., Dietz, M., Chiarizia, R., Dietz, M. L., and Diamond, H. (1993). Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* **284**, 361-372.
14. Zsolt Varga, Gergely Surányi, **Nóra Vajda** and Zsolt Stefánka: Improved sample preparation method for environmental plutonium analysis by ICP-SFMS and alpha-spectrometry, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 274, No.1 (2007) 87 – 94.
15. J. Moreno, **N. Vajda**, P.R.Danesi, J.J.LaRosa, E.Zeiller, M.Sinojmeri: Combined Procedure for Determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu Radionuclides in Soil Samples; 6th Int. Conference on Low Level Measurements of Actinides and Long-Lived Radionuclides in Biological and Environmental Samples, Le Hague, France, 1996, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 226/1-2. (1997) pp. 279-284

16. J. Moreno, J.J. LaRosa, P.R. Danesi, K. Burns, **N. Vajda**, M. Sinojmeri: Determination of ^{241}Pu by LSC in Combined Procedure for Pu Radionuclides, ^{241}Am and ^{90}Sr Analysis in Environmental Samples, Radioactivity and Radiochemistry 9(2) pp. 35-44 (1998)
17. **N. Vajda**, Zs. Molnár, E. Kabai, Sz. Osvath: Simultaneous Determination of Long-Lived Radionuclides in Environmental Samples, 9th Int. Symposium on Environmental Radiochemical Analysis, Maidstone, U.K., 18-20 Sept. 2002 (In: Peter Warwick (ed.): Environmental Radiochemical Analysis II; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003; pp. 185-196.)
18. Sz. Osváth, **N. Vajda**, Zs. Molnár: Development of a complex method for the determination of actinoides, J. Radioanal. Nucl. Chem., 281(3), 461-465 (2009); DOI: 10.1007/s10967-009-0028-4, 2009
19. Sz. Osváth, **N. Vajda**, Zs. Molnár, É. Széles, Zs. Steřanka: Determination of ^{237}Np , ^{93}Zr and other long-lived radionuclides in medium and low-level radioactive waste samples, proc. of the 16th Radiochemical Conference, April 18-23, 2010, Marianske Lazne, Czech Republic, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 286, 3 (2010) 675-680.
20. N. Vajda, A. Törvényi, G. Kis-Benedek, C.K. Kim: Development of Extraction Chromatographic Separation Procedures for the Simultaneous Determination of Actinides, Radiochimica Acta 97, pp. 9-16, 2008.
21. **N. Vajda**, A. Törvényi, G. Kis-Benedek, C.K. Kim, B. Bene, Zs. Macsik: Rapid method for the determination of actinides in soil and sediment samples by alpha spectrometry. Radiochimica Acta 2009, 97, 395-401
22. Macsik, Z., Groska, J., **Vajda, N.**, Vogt, S., Kis-Benedek, G., Kim, C.S., Maddison, A., Donohue D. (2013) *Improved radioanalytical method for the simultaneous determination of Th, U, Np, Pu and Am(Cm) on a single TRU column by alpha spectrometry and ICP-MS*. Radiochimica Acta, 101, 1-11, 2013.
23. J. Moreno, J.J. LaRosa, P.R. Danesi, K. Burns, **N. Vajda**, M. Sinojmeri: Determination of ^{241}Pu by LSC in Combined Procedure for Pu Radionuclides, ^{241}Am and ^{90}Sr Analysis in Environmental Samples, Radioactivity and Radiochemistry 9(2) pp. 35-44 (1998)
24. European Commission: Development of methods to provide an inventory of radiologically relevant radionuclides: Analytical methods and correlation of data, Final report EUR 17978 EN, 1998.
25. **N. Vajda**, Sz. Osváth, P. Nagy, É. Kovács-Széles, K. Fél, Zs. Molnár, E. Bokori: Determination of ^{93}Zr , ^{237}Np and ^{135}Cs in radioactive waste by inductively coupled plasma mass spectrometry, Radchem 2014 conference, Marianske Lazne, May 12-16, 2014.
26. **Vajda Nóra**: Atomreaktorok fűőelemeinek ellenőrzése korszerű analitikai módszerekkel, Kandidátusi értekezés, 1995.
27. **Vajda N.**, Molnár Zs., Kerkápoly A., Pintér T.: Üzemanyag szivárgása a paksi tisztítótartályban megsérült fűőelemekből, II. Nukleáris Technikai Szimpózium 2003, Budapest, 2003. december 4-5.
28. **Vajda, Nóra**; Molnár, Zsuzsa; Kerkápoly, Anikó; Pintér, Tamás: Radiochemical Control of Damaged Fuel After the Cleaning Tank Incident at Paks Nuclear Power Plant, Proceedings of Int. Conference on Water Chemistry of Nuclear Power Plants, San Francisco, 11-14 Oct. 2004.

29. E. Holm, S. Ballestra, R. Fukai, A method for ion-exchange separation of low levels of americium in environmental materials, *Talanta*, 26 (1979) 791.
30. E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell, M. R. Nelson, Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions, *Anal. Chimica Acta*, 310 (1995) 63.
31. Kim, C.-K., Kis-Benedek, Gy., Martin, P., Sansone, U., Schorn, R. , Vajda, N.: Determination of Plutonium Isotopes, ^{241}Am and ^{90}Sr in Environmental Samples by a Combined Procedure, IAEA special issue as IAEA/AQ/xxx (under publication)
32. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 11: A Procedure for the Rapid Determination of Pu Isotopes and ^{241}Am in Soil and Sediment Samples by Alpha Spectrometry, IAEA/AQ/11, 2009.
33. E. Philip Horwitz, Daniel R. McAlistera, Anil H. Thakkar: Synergistic Enhancement of the Extraction of Trivalent Lanthanides and Actinides by Tetra-(n-Octyl)-Diglycolamide from Chloride Media, *Solvent Extrac. Ion Exch.*, 26(1), 12-24 (2008).
34. Donohue, D,L, Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 271-273, 1998, pp, 11-18

5. Módszer fejlesztése ^{135}Cs meghatározására

A ^{135}Cs 2,3 millió éves felezési idejű, tisztán β -bomló radioizotóp, lágy β -sugárzásának maximális energiája 205 keV, ezért nehezen mérhető nuklidnak tekinthető. Hasadással keletkezik, egyedi hasadási hozama 0,55%, kumulált hasadási hozama 6,5% (^{235}U termikus neutronok). A ^{135}Cs a ^{135}Xe reaktorméreg bomlásában a következőképp keletkezik:



Atomerőművi eredetű mintákban, radioaktív hulladékokban mindig előfordul, keletkezik az atombombák robbantásakor, és megjelent környezetünkben is, mennyiségét azonban – a méréstechnikai nehézségek és a dozimetriai szempontból gyakran kis aktivitás miatt – ritkán határozzák meg. Radioaktív hulladékokban a hosszú távú tárolás során mobilitása miatt az egyik fontos izotóp. A ^{135}Cs aktivitásának ismeretére nemcsak a hulladékokban, hanem a környezetben is szükség van. A $^{137}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$ arányából a minta korára és különösen érdekes, hogy a Cs izotópok keletkezésekor fennálló neutron fluxusra lehet következtetni. (Az üzemanyag kiegészítése nem befolyásolja jelentősen az arányt.)¹

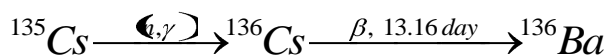
5.1. Irodalmi összefoglalás

Cs ionok koncentrálására elterjedten alkalmaznak kationcserélő gyantákat, melyek azonban csak az alkálifémek közt mutatnak szelektivitást, a többértékű kationokkal szemben gyengébben kötődnek. Így a módszer nagy sótartalmú minták esetében, mint amilyen például a tengervíz, nem használható. Ismert néhány szelektív reagens, mint az ammónium-molibdo-foszfát (AMP), $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, és a kálium-kobalt-hexa-ciano-ferrát, $\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, melyekkel a Cs leválasztható csapadék formájában, vagy megköthető a reagensen adszorpcióval. Az irodalomban^{2,3} több Cs-ot hasonló mechanizmussal kötő reagens ismert (kálium-nikkel-hexa-ciano-ferrát (KNiFC), kálium-réz-hexa-ciano-ferrát, hexa-nitro-kobaltát, hexa-kloro-platinát, foszfor-volframát). A felsorolt reagensek egy része ma már inert hordozóra vitt formában is beszerezhető. Ilyen a TrsiKem International cég által forgalmazott AMP-PAN és a KNiFC-PAN⁴, melyekben a hordozó poli-akril-nitril (PAN). A szervetlen ioncserélők között a cirkónium-foszfát képes a Cs-ot szelektíven megkötni.

A ^{135}Cs meghatározható nagy érzékenységgel tömegspektrometriás (ICP-MS, TIMS, RIMS) technikákkal. Az ICP-MS mérésnél a fő zavaró komponens az izobár ^{135}Ba , mely a stabil Ba 6,59%-os gyakoriságú komponense és a stabil Cs, mely egyetlen izotópból áll, a ^{133}Cs -ból (abundance sensitivity).

Karam és munkatársai⁵ üledékmintákban határoztak meg ^{135}Cs -ot. A feltárt mintából a Cs-ot AMP csapadékon kötötték meg, majd a csapadékot 10M NaOH-dal feloldották és a Re filamentre felvitt mintát TIMS berendezésben elemezték.

A ^{135}Cs nagy érzékenységgel határozható meg neutronaktivációs analízissel is. A ^{135}Cs besugárzásakor az alábbi reakcióban a 13,2 napos felezési idejű γ -sugárzó (818 keV, $f_{\gamma}=100\%$) ^{136}Cs izotóp keletkezik:



A reakció hatáskeresztmetszete nagy (9 barn) és γ -spektrometriával a ^{136}Cs több γ -vonala révén megbízhatóan azonosítható, de a meghatározás érzékenysége a mintákban általában nagy aktivitással jelen lévő ^{137}Cs és ^{134}Cs Compton háttere miatt jelentősen csökken. (Neutronbesugárzásnál a ^{134}Cs a stabil Cs aktiválásával is keletkezik.) Chao és munkatársa⁵ a Cs-ot AMP-n adszorbeáltatta, majd 0,06M NaOH oldatból kationcserélő gyantán kötötte meg. A gyantát sugarazták be és a besugárzás után eluálták a Cs-ot, majd újra AMP-n kötötték meg, és ennek oldatát mérték γ -spektrometriával.

Összességében kevesen foglalkoznak ^{135}Cs meghatározásával, és különösen nehéz feladat a Cs izotóparányok meghatározása.

Célkitűzés:

Olyan viszonylag egyszerű radiokémiai módszer kidolgozását tűztük ki célul, mellyel nukleáris mintákban, elsősorban radioaktív hulladékokban meg tudjuk határozni a ^{135}Cs aktivitását megfelelően érzékeny mérés technika, nevezetesen az ICP-MS technika alkalmazásával. Mivel ^{135}Cs -öt tartalmazó standard referenciaanyag nem szerezhető be, ezért a módszert egy nagy érzékenységgű független analitikai módszer, a neutronaktivációs analízis segítségével kívántuk validálni.

5.2. A módszer fejlesztése

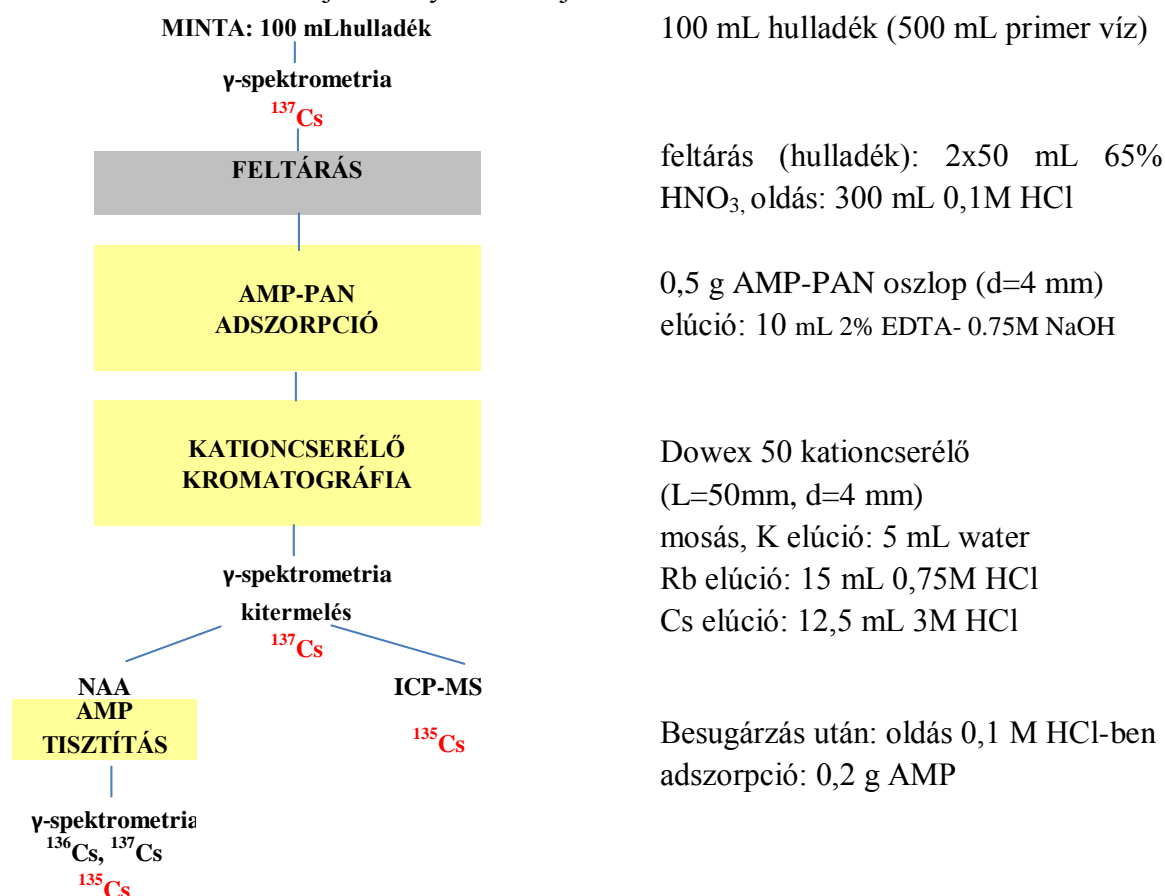
A módszer kidolgozása két részből állt, a radiokémiai feldolgozás és a mérés technika fejlesztéséből.

Irodalmi adatok alapján a kémiai feldolgozást két lépésben kívántuk megoldani, a Cs-ot az alkálifémekkel együtt AMP segítségével koncentráltuk és utána kationcserés kromatográfiával tisztítottuk. A fejlesztés három szakaszában egyre egyszerűbb és gyorsabb eljárást kaptunk:

- a.) fázis: A feltárt mintához az általunk készített AMP csapadékot adtuk hozzá. Az eljárást megismételtük, majd egy viszonylag nagy kationcserélő oszlopon végeztük az elúciót;
- b.) fázis: A feltárt mintát AMP-PAN oszlopon vezettük át. A Cs-ot az AMP-vel együtt eluáltuk a hordozóról, majd egy viszonylag nagy kationcserélő oszlopon végeztük az elúciót;
- c.) A feltárt mintát AMP-PAN oszlopon vezettük át. A Cs-ot az AMP-vel együtt eluáltuk a hordozóról, majd egy viszonylag kicsi kationcserélő oszlopon végeztük a tisztítást.

Míg az első módszert 2 nap, az utóbbit már fél nap alatt el tudtuk végezni (a feltárás időigényén túl). Az 5.1. ábrán bemutatom az utóbbi eljárás folyamatábráját.

5.1.ábra: A Cs elválasztási eljárás folyamatábrája



Az eljárás optimalizálásához modelloldatokat (multielem standardokat elemenként 10 ppm koncentrációban, 20 μg /minta mennyiségben), majd valódi mintákat használtunk. A frakciókat ICP-MS módszerrel illetve γ -spektrometriával elemeztük. A modelloldatokkal meghatároztuk a Cs és a lehetséges zavaró komponensek kémiai kitermelését (5.1. táblázat).

A Cs kémiai kitermelése közel 100 %, a báriumé 0,24 % volt, ami lehetővé teszi az ICP-MS mérést. A Rb-től és a Mg-től nem jó az elválasztás, de ezek a komponensek egyik elemzési módszerben sem zavarják. Mivel a vizsgálatokat nem nagy tisztaságú laboratóriumban végeztük, ezért fordulhatott elő, hogy a minták a levegő aeroszol részecskéiben jelenlevő főbb komponensekkel, mint a K, Fe szennyezettek. Ezek a komponensek a NAA meghatározást zavarhatják, azonban elválasztásukról az aktiválás utáni kémiai tisztítás, ami amúgy is elkerülhetetlen, gondoskodik.

5.1.táblázat: Az a.) elválasztási séma szerinti Cs frakcióban az egyes elemek kitermelése

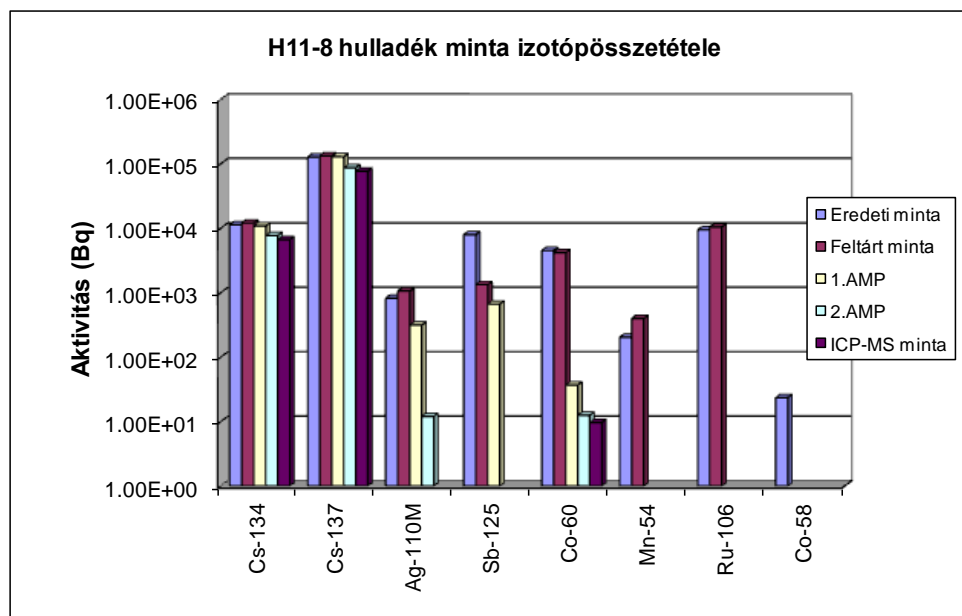
Elem	Kitermelés AMP elutumában	Elem	Kitermelés AMP elutumában
	(%)		(%)
Cs	100	Cr	14
Rb	60	Mn	1.3
K	kontaminált	Fe	kontaminált
Na	14	Co	0.1
Ba	0.24	Ni	15
Sr	0.02	Cu	2
Ca	9	Tl	1
Mg	56	Se	12
		Pb	1
		As	1
		Ag	1
		Cd	0.1

Megjegyzés:

A K és a Fe koncentrációja a kiindulásnál nagyobb volt.

Valódi radioaktív hulladékok feldolgozásakor vizsgáltuk az egyes hasadási és aktiválási termékek aktivitását a különböző frakciókban. A ^{137}Cs , ^{134}Cs , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{125}Sb , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{106}Ru megoszlását egy példán az 5.2. ábrán mutatom be.

5.2.ábra: A ^{137}Cs , ^{134}Cs , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{125}Sb , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{106}Ru megoszlása az eredeti mintában, a feltárt oldatban, az 1. és 2. AMP után kapott oldatokban valamint a kationcserélő oszlop után a Cs frakcióban (ICP-MS minta).



A valódi minta vizsgálata azt megmutatta, hogy a Cs kitermelésben 1-2 % a veszteség, a Mn-t és a Ru-ot, valamint az Sb-t az AMP hatékonyan elválasztja, az Ag és a Co mennyisége fokozatosan csökken, a végső Cs frakcióban csak néhány Bq ^{60}Co kontaminációt detektáltunk, de a dekontaminációs tényező itt is közel 1000 volt.

5.2.1. ^{135}Cs mennyiségének meghatározása ICP-MS mérések alapján

A ^{135}Cs koncentrációját ($C_{\text{Cs-135}}$) relatív módszerrel határoztuk meg a 135 tömegszámánál mért intenzitásból ($I_{\text{mért}}$) a háttér (I_{blank}) levonása, az instabilitások kiküszöbölésére végzett korrekció (Rh belső standard) és az izobár ^{135}Ba hatásának korrigálása után a stabil ^{133}Cs -mal meghatározott érzékenységből ($S_{\text{Cs-133}}$) a következő egyenletek alapján:

$$I_{135,\text{net}} = (I_{\text{mért}} - I_{\text{blank}}) \cdot \frac{I_{\text{Rh,ref}}}{I_{\text{Rh}}} \quad (1)$$

$$I_{\text{net},135,\text{cor.}} = I_{\text{net},135} - I_{\text{net},\text{Ba-138}} \cdot f_1 \quad (2)$$

$$C_{\text{Cs-135}} = \frac{I_{\text{net},135,\text{cor}}}{S_{\text{Cs-133}}} f_d \quad (3)$$

ahol

$I_{135,\text{net}}$ a nettó intenzitás a 135 tömegszámánál háttér és Rh korrekció után,

I_{Rh} a nettó Rh intenzitás a mintában,

$I_{\text{Rh,ref}}$ a nettó Rh intenzitás egy referenciamintában,

$f_1 = I_{\text{net},135,\text{std}}/I_{\text{net},138,\text{std}}$ a 135 és 138 tömegszámánál mért Ba intenzitások aránya a Ba standardban,

$I_{\text{net},\text{Ba-138}}$ a 138 tömegszámánál mért intenzitás a mintában,

f_d hígítási faktor.

A mért koncentrációból számoljuk a kémiai kitermeléssel korrigált mintamennyiségre vonatkoztatott ^{135}Cs koncentrációkat.

A fenti módszerrel a teljes bizonytalanság terjedése alapján határoztuk meg a ^{135}Cs koncentrációját illetve aktivitáskoncentrációját a radioaktív hulladékokban. Példaként bemutatom egy számolás főbb paramétereit, valamint az egyes bemenő paraméterek hozzájárulását a végeredmény standard bizonytalanságához (5.2. táblázat).

A számolásnak több mint 20 bemenő paramétere van (pl. minden minta mérése előtt meghatározzuk a mosó oldat mérésével a háttérrel), ugyan ezek mérési bizonytalansága egyenként általában kicsi (<1%), a bizonytalanság terjedés alapján mégis tipikusan 6-7% standard bizonytalanságot (1σ , $k=1$) kapunk. A bemutatott példában a bizonytalanság fő komponensei a következők: a korrigált nettó intenzitás a 135 tömegszámánál (47%), a Ba korrekciós faktor (19%), a Cs érzékenységi faktor (14%).

Az elméletileg egyszerű számolásnak elvi problémája, hogy a ^{135}Cs érzékenységet nem tudjuk közvetlenül mérni, mert ^{135}Cs standardet nem gyártanak, ezért a stabil ^{133}Cs érzékenységet határozzuk meg. Ugyan az érzékenység tömegszám függése, a tömeg eltérés (mass bias) általában nem több 1 %-nál, kalibrációval a Cs izotópokra vonatkozó tömeg eltérés sem határozható meg, mert nem létezik többféle stabil Cs izotóp sem. Másfelől az ICP-MS mérés technika sok elemre vonatkozó rendkívül nagy érzékenysége és a számos interferencia

lehetősége miatt könnyen előfordul kis koncentrációk mérésekor, hogy az adott tömegszámnál mért jelet nem vagy nem csak a meghatározandó komponens (^{135}Cs) okozza. Ezeknek a szempontoknak a figyelembe vételével a módszert mindenképp validálni kell. Mi egy teljesen független analitikai eljárást, a neutronaktivációs analízist, illetve annak abszolút módszerét, a k_0 -NAA-t választottuk a validáláshoz.

5.2.táblázat: A ^{135}Cs koncentrációjának számítása a H12-1 hulladékban ICP-MS mérés alapján

Paraméter	leírás	Egység	Érték	1 σ	Rel. σ %	%-os hozzá- járulás σ -hoz
$I_{\text{mért}}$	bruttó intenzitás 135 tömegszámánál mintában	cps	1,28E+06	9,65E+03	0,75	
I_{blank}	háttér intenzitás 135 tömegszámánál (minta előtt)	cps	3,66E+04	1,08E+03	2,96	
I_{net}	nettó intenzitás 135 tömegszámánál mintában	cps	1,25E+06	9,71E+03	0,78	
	bruttó Rh intenzitás mintában	cps	3,87E+05	3,27E+03	0,84	
	háttér Rh intenzitás (minta előtt)	cps	7,47E+04	2,06E+03	2,75	
I_{Rh}	nettó Rh intenzitás mintában	cps	3,12E+05	3,86E+03	1,24	
	bruttó Rh intenzitás 100 ppb Cs standardben	cps	3,54E+05	9,06E+03	2,56	
	háttér Rh intenzitás (Cs standard)	cps	7,45E+02	4,96E+01	6,66	
$I_{\text{Rh,ref}}$	nettó Rh intenzitás 100 ppb Cs standardben	cps	3,53E+05	9,06E+03	2,56	
$I_{\text{net, 135}}$	nettó intenzitás 135 tömegszámánál Rh korrigált mintában	cps	1,41E+06	4,17E+04	2,95	47,40%
	bruttó Ba-138 intenzitás mintában	cps	5,67E+06	3,75E+04	0,66	
	háttér Ba-138 intenzitás (minta)	cps	4,10E+05	5,95E+03	1,45	
	nettó Ba-138 intenzitás mintában	cps	5,26E+06	3,79E+04	0,72	
$I_{\text{net, Ba-138}}$	nettó Ba-138 intenzitás Rh korrigált mintában	cps	5,96E+06	1,75E+05	2,94	6,90%
	bruttó Ba-135intenzitás 100 ppb Ba standardben	cps	3,87E+06	4,84E+04	1,25	
	háttér intenzitás 135 tömegszámánál (Ba standard)	cps	4,34E+04	3,80E+02	0,88	
	nettó Ba-135 intenzitás Ba standardben	cps	3,83E+06	4,84E+04	1,26	
	bruttó Rh intenzitás Ba standardben	cps	4,11E+05	7,89E+03	1,92	
	háttér Rh intenzitás (Ba standard)	cps	1,42E+03	4,82E+01	3,40	
	nettó Rh intenzitás Ba standard	cps	4,10E+05	7,89E+03	1,92	
$I_{\text{net, Ba-135, std}}$	nettó Ba-135 intenzitás Rh korrigált 100 ppb Ba standardben	cps	3,30E+06	1,14E+05	3,45	
	bruttó Ba-138 intenzitás Ba standardben	cps	4,25E+07	5,94E+05	1,40	
	háttér Ba-138 intenzitás (Ba standard)	cps	4,91E+05	5,96E+03	1,21	
	nettó Ba-138 intenzitás Ba standardben	cps	4,20E+07	5,94E+05	1,41	
$I_{\text{net, Ba-138, std}}$	nettó Ba-138 intenzitás Rh korrigált 100 ppb Ba standardben	cps	3,62E+07	1,27E+06	3,50	
f1	Ba korrekciós faktor 135 tömegszámánál	-	0,0912	4,48E-03	4,92	19,40%
S_{Cs-133}	Cs érzékenységi faktor (kalibrálásból 10 és 100 ppb Cs standardekkel)	cps/ppb	4,95E+05	1,34E+04	2,71	14,30%
f_d	minta hígítási faktor	-	1			
Mb	minta bruttó tömege	g	21,7481	0,01	0,05	
mt	mintatartó edény tömege	g	16,8492	0,01	0,06	
m	nettó mintatömeg (ICP-MS-hez)	g	4,8989	0,014	0,29	0,20%
V	feldolgozott hulladékminta térfogata	L	0,1	0,002	2,00	7,90%
η	kémiai kitermelés	-	0,752	0,0104	1,38	3,80%
Cs-135 tömege 1 L hulladékban (H12-1)		ng/L	114,4	7,97	6,96	

Származtatott mennyiségek: SCs133 (Cs kalibrációból számolva), η (γ -spektrometriából)

5.2.2. ^{135}Cs mennyiségének meghatározása k_0 -NAA mérések alapján

A kationcserés elválasztás után kapott Cs frakció kb. egy harmadából készítettük szűrőpapírra csöppentve a mintákat a neutronaktiváláshoz, melyeket Al fóliába csomagolva, Au, Zr és egyéb monitorok mellett sugaraztunk be a Budapesti Neutron Centrum 17-es csatornájában. A besugárzási idő 1 nap, a hűtési idő 10 nap volt. A kibontott mintákat

feloldottuk, 0,1M HCl-ből 200 mg AMP-n adszorbeáltuk a Cs-ot, melyet γ -spektrometriásan elemeztünk. A ^{135}Cs mennyiségét a mintában ($m_{\text{Cs-135}}$) a NAA k0 standardizációs módszerével a Hoghdal konvenciónak megfelelően számoltuk az alábbi képlet alapján:

$$m_{\text{Cs-135}} = \frac{\left(\frac{N}{t \cdot \text{SDC}} \right)_{\text{Cs-136, sample}}}{A_{\text{sp, Au}}} \frac{1}{k_{0, \text{Au}}} \frac{f(\alpha) + Q_{0, \text{Au}}(\alpha)}{f(\alpha) + Q_0(\alpha)} \frac{\varepsilon_{\text{p, Au}}}{\varepsilon_{\text{p}}} \quad (4)$$

ahol

$m_{\text{Cs-135}}$: a ^{135}Cs mennyisége a mintában (g),

N (-): beütésszám a ^{136}Cs 818 keV teljesenergia-csúcsában a mintában,

S (-): telítési faktor: $S = (1 - e^{-\lambda_{\text{Cs-136}} \cdot t_{\text{irr}}})$, (5)

D (-): hűtési faktor: $D = e^{-\lambda_{\text{Cs-136}} \cdot t_c}$, (6)

C (-): mérés alatti bomlás korrekciós faktora: $C = \frac{1 - e^{-\lambda_{\text{Cs-136}} \cdot t_m}}{\lambda_{\text{Cs-136}} \cdot t_m}$, (7)

t (s): minta mérési ideje (élőidő),

t_m (s): minta mérési ideje (valódi idő),

t_{irr} (s): minta besugárzási ideje,

t_c (s): minta hűtési ideje,

$\lambda_{\text{Cs-136}}$ (s^{-1}): ^{136}Cs bomlási állandója,

$I_{\text{sp, Au}}$: a mintával együtt besugárzott Au monitor specifikus intenzitása:

$$A_{\text{sp, Au}} = \left(\frac{N}{m \cdot t \cdot \text{SDC}} \right)_{\text{Au}} \quad (8)$$

ahol a paraméterek a besugárzott Au mérésére vonatkoznak, azaz

N a ^{198}Au 411 keV teljesenergia-csúcsának beütésszáma, m a ^{197}Au target tömege (g),

a megfelelő telítési (S), bomlási (D) és korrekciós (C) faktorok a megfelelő paraméterekkel,

t (s): Au monitor mérési ideje (élő idő),

t_m (s): Au monitor mérési ideje (valódi idő),

t_{irr} (s): Au monitor besugárzási ideje,

t_c (s): Au monitor hűtési ideje,

$\lambda_{\text{Au-198}}$ (s^{-1}): ^{198}Au bomlási állandója,

$k_{0, \text{Au}}$: a $^{135}\text{Cs}(n, \gamma)^{136}\text{Cs}$ reakciónak a $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ reakcióra vonatkoztatott összetett nukleáris állandója, mely a következő egyenlettel adható meg:

$$k_{0, \text{Au}} = \frac{M_{\text{Au}}}{M} \frac{\theta_i}{\theta_{\text{Au}}} \frac{\gamma}{\gamma_{\text{Au}}} \frac{\sigma_0}{\sigma_{0, \text{Au}}} \quad (9)$$

ahol

M (g mol^{-1}): a target elem/izotóp, azaz a ^{135}Cs atomsúlya,

θ_i (-): a ^{135}Cs target izotóp izotóp-gyakorisága,

γ (-): a ^{136}Cs mért 818 keV γ -vonalának gamma-gyakorisága,

σ_0 (barn): a $^{135}\text{Cs}(n, \gamma)^{136}\text{Cs}$ reakció effektív termikus (szub-kadmium) neutron hatáskeresztmetszete,

az Au index az Au monitor, és a $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$ reakció megfelelő paramétereire utal,

számításainkban a $k_0=0,128\pm 3,6\%$ értéket használtuk⁸,

f(-): a termikus (Φ_{th}) és az epitermikus neutron flux (Φ_e) aránya

$$f = \frac{\Phi_{th}}{\Phi_e} \quad (10)$$

Φ_{th} : termikus neutron fluxus ($\text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$),

Φ_e : epitermikus neutron fluxus ($\text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$),

f(α): az α alapján korrigált érték, melyet a ^{95}Zr (724 keV) és a ^{97}Zr (744 keV) monitor γ -sugárzásának méréséből, a „csupasz bi-izotópos módszerrel” határozzuk meg,

$Q_0(\alpha)$: a rezonancia integrálnak ($I_0(\alpha)$) és a 2200 m s^{-1} neutron sebességnél vett termikus neutron hatáskeresztmetszetnek (σ_0) az aránya:

$$Q_0(\alpha) = \frac{I_0(\alpha)}{\sigma_0} \quad (11)$$

ahol $I_0(\alpha)$ (barn): a rezonancia integrál, és σ_0 -t fent definiáltuk, $Q_0(\alpha)$ értékét Q_0 -ból az \bar{E}_r effektív rezonancia energia és a Cd levágási energiájából számoljuk,

α (-) korrekciós paraméter, mely megmutatja az epitermikus neutronfluxus eltérését az ideális $1/E$ eloszlástól, ahol $\Phi_e(E) \sim 1/E^{1+\alpha}$, értékét a ^{198}Au , ^{95}Zr , ^{97}Zr monitor izotópok méréséből a „csupasz tri-izotópos módszerrel” iterációval határozzuk meg,

ε_p (-): a ^{136}Cs 818 keV teljesenergia-csúcsának detektálási hatásfoka,

$\varepsilon_{p,Au}$ (-): az ^{198}Au 411 keV teljesenergia-csúcsának detektálási hatásfoka.

Végül, a ^{135}Cs (C_{Cs-135}) koncentrációját számoltuk a mért tömegből (m_{Cs-135}) a következő egyenlet alapján:

$$C_{Cs-135} = \frac{m_{Cs-135}}{V \cdot \eta} \quad (12)$$

ahol

V (L): a minta eredeti térfogata,

η (-): a kémiai kitermelés (a ^{137}Cs γ -spektrometriás méréseiből).

A számításokhoz szükséges nukleáris állandókat az irodalomból vettük^{7,8}. A számítások részletes leírása megtalálható a cikkünkben¹. A monitorok méréséből meghatároztuk a besugárzó csatorna főbb paramétereit, példaként bemutatom egy tipikus aktiválás körülményeit (5.3. táblázat) és egy hulladékmintában a ^{135}Cs koncentrációjának számolási eredményét a részeredményekkel és teljes bizonytalanság számolással, melyet „munkalap módszerrel”⁹ végeztünk (5.4. táblázat).

5.3.táblázat: A H12-1 minta besugárzásakor a besugárzó csatorna jellemző paraméterei

Feldolgozott	α korrekciós	$f=\Phi_{th}/\Phi_e$	Φ_{th}
minta	paraméter		($\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
H12-1	0.026	$42.9 \pm 8.3\%$	$1.90 \cdot 10^{13} \pm 12\%$

5.4.táblázat: A ^{135}Cs koncentrációjának számítása a H12-1 hulladékban k_0 -NAA mérés alapján

Paraméter	Egység	Érték	szórás (1σ)	rel. szórás	%-os hozzájárulás std szóráshoz
Minta mérése					
nettó csúcsterület (818 keV) a mintában (N)		1,48E+03	7,30E+01	0,049	51,8
minta mérési ideje (t)	s	9316			
besugárzási idő	d	1			
hűtési idő	d	4,43			
bomlási állandó (λ) ($T_{1/2}=13.16 \text{ d} \pm 3\%$)	d-1	0,0527	0,00012	0,0023	0,1
számlálási hatásfok (ϵ)	-	8,83E-03	5,15E-05	0,006	0,7
k_0	-	1,28E-01	0,0046	0,036	25,9
$N/t/SDC$	cps	3,921			
Au monitor mérése					
Au tömege	g	3,72E-06			
nettó csúcsterület (411 keV) (N)	-	1,04E+05	3,26E+02	0,003	0,2
monitor mérési ideje (t)	s	120			
besugárzási idő	d	1			
hűtési idő	d	8,15			
bomlási állandó (λ) ($T_{1/2}=2,695 \text{ d} \pm 0,0078\%$)	d-1	0,257	0,0020	0,0078	1,9
számlálási hatásfok (ϵ_{Au})	-	1,16E-03	1,16E-05	0,010	2,1
$I_{sp,Au}$	cps/g	8,36E+09			
Q0(α) és f(α) mérése					
Q0 Cs-135		4,57	0,026	0,0057	0
Er Cs-135	-	60	6,000	0,1*	0
α (csupasz tri-izotópos módszer (Au, Zr))		0,0263	0,003	0,1*	0
$Q0(\alpha)=I0(\alpha)/\sigma0$ (Cs-135)	-	4,129	0,518	0,13	
Q0 (Au-197)		15,7	0,283	0,018	0,5
Er (Au-197)		5,65	0,401	0,071	0
$Q0(\alpha)=I0(\alpha)/\sigma0$ (Au-197)		15,005	0,288	0,019	
f(α)= Φ_{th}/Φ_e	-	42,87	3,569	0,083	3,8
Cs-135 tömege az NAA mintában	g	5,94E-10			
Mintafeldolgozási adatok					
feldolgozott minta nettó tömege	g	4,899	0,014	0,0029	0,2
NAA-hoz használt mintahányaf	g	0,490	0,005	0,0100	2,1
teljes minta térfogat	L	0,1	0,002	0,0200	8,2
Cs-137 aktivitása az eredeti mintában	Bq	1,09E+05	9,07E+02	0,0083	1,5
Cs-137 aktivitása a feldolgozott mintában	Bq	5,57E+04	4,12E+02	0,0074	1,1
kémiai kitermelés	-	5,10E-01			
Cs-135 koncentráció az eredeti hulladékban	(g/liter)	1,17E-07	8,0E-09	0,069	Sum 100%
Cs-135 koncentráció az eredeti hulladékban	(ng/liter)	116,5	8,0	0,069	

dőlt betűvel szedve: részeredmények

rózsaszín: nukleáris állandók

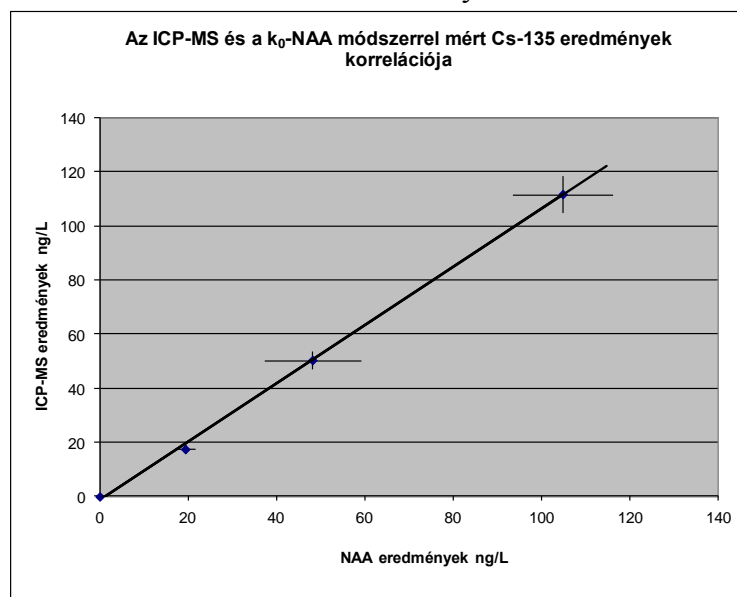
A vizsgált hulladék mintánál (H12-1) a neutronaktivációval kapott eredmény ($116,5 \text{ ng/L} \pm 6,9\%$) igen jól egyezik az ICP-MS módszerrel kapott eredménnyel ($114,4 \text{ ng/L} \pm 7,0\%$).

Az NAA elemzés kombinált standard bizonytalansága (68% kofidencia szinten) 6,9%. A bizonytalanság 52%-ban származott a ^{136}Cs nettó csúcsterületének méréseiből, ami utal arra, hogy a módszer érzékenysége nem túl nagy, a bizonytalanság 26%-ban pedig a k_0 faktor bizonytalanságából ered. Az NAA módszer számítási eljárása nem egyszerű, a bemenő

paraméterek száma itt is több tucat, ehhez képest a bizonytalanságterjedéssel számolt mintegy 7%-os eredő bizonytalanság elfogadhatónak tekinthető és csökkentésére csak akkor van lehetőség, ha a minta ^{135}Cs tartalma lényegesen magasabb a vizsgált hulladékénál.

A két módszer összehasonlítását további néhány minta esetében is elvégeztük. A kapott eredményeket az 5.3. ábrán mutatom be. Az eredmények minden esetben a mérési bizonytalanságon belül egyeznek.

5.3. ábra: ^{135}Cs elemzési eredmények radioaktív hulladékokban



A két analitikai módszer alkalmazásával a ^{135}Cs meghatározásáról összefoglalva a következőket állapíthatjuk meg:

- Mind az ICP-MS, mind az NAA módszer alkalmas a ^{135}Cs meghatározására atomerőművi radioaktív hulladékokban az adott körülmények között. A mért koncentrációk 20-100 ng/L tartományba estek, ami megfelel 1-5 Bq/L aktivitáskoncentrációnak.
- A mérések standard bizonytalansága mindkét módszernél 5-7 %-nál nagyobb, aminek a csökkentésére a nagyszámú bemenő paraméter miatt még akkor sincs esély, ha ezek bizonytalansága külön-külön nem haladja meg a 0,5-1,0 %-ot. Ez a következtetés túlmutat az adott analitikai feladaton és általában igaz, ha az alkalmazott mérés technika sok paraméteres.
- A módszerek detektálási határa 10-20 ng/L körül van 50-100 mL minta fenti körülmények között végzett elemzésekor.
- A kémiai kitermelés a Cs-ra magas (>80%) és megfelelően magasak a dekontaminációs faktorok a lehetséges zavaró komponensekre nézve.
- A két módszer eredményeinek jó korrelációja azt bizonyítja, hogy az ICP-MS méréseknél megfelelően vettük figyelembe a zavaró hatásokat és a ^{133}Cs alapján számolt szenzitivitási paraméter megfelel a célnak. A „mass bias” hatása, amelyet 1%-nál kisebbnek becsültük, a 6-7%-os szórás mellett az eredményeken nem mutatható ki.

- Mindegyik módszer a radiokémiai feldolgozás és az összetett mérés technika miatt meglehetősen bonyolult és hosszadalmas, de a mérés technikák közül az ICP-MS egyszerűbb és gyorsabb, sorozatmérésekre ajánlott. A NAA előnye a ^{135}Cs izotóp jelenlétének egyértelmű kimutatása, így ellenőrző mérésenként javasoljuk elvégezni különböző mintatípusok esetében.

5.3. Alkalmazási példák

A ^{135}Cs meghatározására alkalmas módszert az utóbbi években dolgoztuk és 2013-ban fejeztük be a módszer validálását. Azóta különböző erőművi hűtővíz és folyékony radioaktív hulladék mintákban mértük meg hazánkban először a ^{135}Cs koncentrációját. Néhány mérési eredményt az 5.5. táblázatban mutatok be.

5.5.táblázat: Mért ^{135}Cs koncentrációk és a Cs izotópok aktivitás arányai reaktor hűtővízben és radioaktív hulladékokban

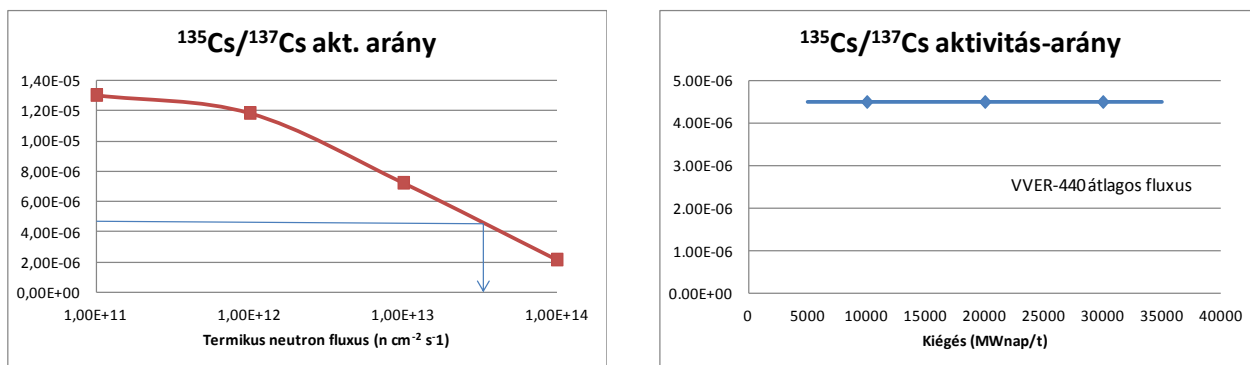
Minta kód	Mintavétel ideje	Cs-135		Cs-134/Cs-137		Cs-135/Cs-137	
		konc.	σ	aktivitás arány		aktivitás arány	
		ng/L	%	-	%	-	%
#1 reaktor hűtővíze leálláskor							
10TV20/4	2013.04.06	1,69	49,6	0,85	2,4	4,59E-06	49,7
10TV20/6	2013.04.06	1,99	16,0	0,88	2,5	6,56E-06	16,1
10YA20	2013.04.10	10,65	12,5	1,45	1,2	5,27E-06	12,6
#1 reaktor hűtővíze stabil üzemi körülmények között							
10TV20-A	2013.09.06	3,73	9,8	1,01	2,4	5,18E-06	10,1
10TV20-B	2013.09.06	3,64	4,9	1,01	2,4	5,06E-06	5,3
ÁTLAG, STDEV (%)						5,33E-06	13,8
Hűtővíz sérült fűtőelemek tárolójából							
20TG04-A	2013.09.06	21,81	10,2	0,04	2,3	4,91E-06	10,3
20TG04-B	2013.09.06	22,11	7,5	0,04	2,3	4,42E-06	7,7
20TG04-C	2013.09.06	27,55	6,8	0,04	2,3	5,81E-06	7,0
átszámítva az üzemzavar idejére (2003)							
20TG04-A	2003.04.11			1,13	2,3	3,86E-06	10,3
20TG04-B	2003.04.11			1,04	2,3	3,48E-06	7,7
20TG04-C	2003.04.11			0,92	2,3	4,57E-06	7,0
ÁTLAG, STDEV (%)						3,97E-06	13,9
Folyékony hulladék							
02TW30B002 T	2012.01.01	112,5	6,0	0,52	1,5	4,41E-06	6,2
02TW30B002 K	2012.01.01	66,1	5,9	0,40	1,6	5,55E-06	6,0
01TW15B001 T	2012.01.01	50,4	6,4	0,05	2,4	4,65E-06	6,6
01TW30B005 T	2012.01.01	17,5	10,0	0,003	7,0	6,83E-06	10,3
ÁTLAG, STDEV (%)						5,36E-06	20,4

Irodalmi adatok szerint VVER-440-es reaktorok fűtőelemeiben a $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ aktivitás arány nem függ a fűtőelemek kiégettségétől. Az UNIRASSZOSZ program számításai szerint¹⁰ a 10000-30000 MWnap/tU kiégettségnél ez az arány $4,50 \cdot 10^{-6}$. Ugyanakkor a $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$

aktivitás arány 0,5-1,5 között arányosan változik a kiégettséggel. A mért értékeket ezekkel az irányszámokkal hasonlítottuk össze. Természetesen, megfelelően hosszú hűtési idő esetében korrigálni kell az eredményeket a mintavételhez (az üzemelési időponthoz) képest, ami főleg a rövidebb felezési idejű ^{134}Cs esetében fontos, de pl. a paksi üzemzavar óta eltelt 10 év már a ^{137}Cs aktivitásának számolásánál is figyelembe veendő (v.ö. az 5.5. táblázat középső blokkjában lévő adatokat). A radioaktív hulladékok esetében, melyeket folyamatosan gyűjtenek, ez a korrekció általában nem végezhető el, de a $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ arányt rögzítve (pl. legyen 1) tulajdonképp a minta kora, és így már a $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ arány is becsülhető. A korrigált $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ aktivitás arányok első közelítésben jó egyezést mutatnak az elméleti $4,50 \cdot 10^{-6}$ értékkel, mind a primer hűtővíz, mind a hulladékok esetében, az átlagértékek eltérése nem haladja meg a 20%-ot (v.ö. az 5.5. táblázat utolsó oszlopában szereplő adatokkal).

Másfelől a $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ arány neutron fluxus függő⁶ és gyakorlatilag nem változik adott reaktorban a kiégettséggel, amint ezt az 5.4. ábra mutatja.

5.4. ábra: A $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ aktivitás arány függése a neutron fluxustól⁶ és a kiégettségtől¹⁰



Ez a neutron fluxus függés feltételezhetően a mért értékekből is számolható. A jövőben szeretnénk megvizsgálni, hogy erőművi minták méréséből lehet-e reális következtetéseket levonni a Cs izotópok keletkezési helyén fennálló fluxusra vonatkozóan. Az eddig mért $4,4 \cdot 10^{-6}$ körüli átlagértékek megfelelnek a paksi reaktorok átlagos termikus fluxusának (lásd a nyilat az 5.4. ábrán).

Az 5. fejezetben bemutatott kutatás egy részéből készül Nagy Péter PhD disszertációja.

5.4. Tézispont

A ^{135}Cs izotóp meghatározására radioaktív hulladék és vízmintákban kidolgoztunk egy módszert, mely viszonylag egyszerű radiokémiai elválasztásból (koncentráció AMP-PAN gyantán és tisztítás kisméretű kationcserélő oszlopon) és ezt követő ICP-MS mérés technikából áll. A módszer validálását - ^{135}Cs standard referenciaanyag hiányában - egy független mérés technikával, a k_0 -NAA-val végeztük el. Részletes hibaszámítással vizsgáltuk meg a paraméterek hatását a mérési eredmény pontosságára és megállapítottuk, hogy az eredmények a módszereket jellemző 6-7 %-os kombinált standard bizonytalanságon belül jól egyeznek egymással.

Irodalom az 5. fejezethez

1. Nagy P., Vajda N., Sziklai-László I., Kovács-Széles É., Simonits A.: Determination of ^{135}Cs in nuclear power plant wastes by ICP-MS and k_0 -NAA. J. Radioanal. Nucl. Chem., 300(2), 615-627 (2014).
2. J. Lehto, X. Hou: Chemistry and Analysis of Radionuclides, Wiley-VCh, Weinheim, 2011.
3. Hou X, (2007) Critical Comparison of Radiometric and Mass Spectrometric Methods for the Determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. Radiation Research Department, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark. www.risoe.dk/rispubl/art/2007_333.pdf
4. Cs resin; Triskem-international.com/iso_album/ft_resines_en_130107.pdf
5. Karam, L. R., Pibida L., McMahon, C. A.: Use of resonance ionization mass spectrometry for the determination of Cs ratio sin solid samples. Appl. Rad. Isotopes, 56 369, 2002.
6. Chao, J-H., Tseng, C-L.: Determination of ^{135}Cs by neutron activation analysis. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.. A, 372, 275, 1996.
7. Hatsukawa Y, Shinohara N, Hata K, Kobayashi K, Motoishi S, Tanase M, Katoh T, Nakamura S, Harada H (1999) Thermal neutron cross section and resonance integral of the reaction of $^{135}\text{Cs}(n,\gamma)^{136}\text{Cs}$: Fundamental data for the transmutation of nuclear waste. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 239(3):455-458
8. De Corte F, Simonits A (2003) Recommended nuclear data for use in the k_0 standardization of neutron activation analysis. Atomic Data and Nuclear Data Tables 85: 47-67
9. J. Kragten: Calculating Standard Deviations and Confidence Intervals with a Universally Applicable Spreadsheet Technique, Analyst, 119, 2161-2165, 1994.
10. Kolobashkin VM, Rubtsov PM, Ruzhanskiy PA, Sidorenko VD (1983) Radiatzionniye harakteristiki oblutshennovo yagernovo topliva (Unirassos code). Energoatomizdat, Moszkva

6. Módszerfejlesztés egyéb nehezen mérhető radioizotópok meghatározására

Ebben a fejezetben a részletek mellőzésével szeretném összefoglalni azokat az eredményeinket, melyeket a ^{129}I és a ^{99}Tc , a ^{94}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$ és ^{125}Sb , valamint a ^{55}Fe , ^{59}Ni és a ^{63}Ni radiokémiai feldolgozásának és méréstechnikájának fejlesztésében elértünk. A dolgozat terjedelme nem engedi meg, hogy ezeket a módszereket is mélységében tárgyaljam. Az első két területen végzett munka egy-egy PhD dolgozatnak, Kabai Éva¹ és Osváth Szabolcs² disszertációjának az alapját képezte, az utolsó terület eredményeiről eddig csak kutatási jelentésekben és konferenciákon^{3,4} számoltunk be.

A nuklidok főbb nukleáris állandóit az 1.1. táblázatban mutattam be, mindegyik izotóp hosszú felezési idejű, egyik sem bocsát ki könnyen detektálható γ -sugárzást, ezért mindegyik nehezen mérhető radioizotópnak tekinthető.

A ^{129}I és a ^{99}Tc hasadási termékek, melyek az atomreaktorokban és az atombombákban keletkeznek. Különösen nagy mobilitásuk révén könnyen kijutnak a környezetbe és ott jelentős a migrációjuk, ezért a hulladéktárolók hosszú távú viselkedésének meghatározó komponensei. A ^{94}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{55}Fe , ^{59}Ni és ^{63}Ni izotópok elsősorban aktiválással keletkeznek. A Nb a fűtőelemek Zr burkolatának fontos ötvözője, a Fe és a Ni pedig az acél szerkezeti anyagok főkomponensei. A nióbium egyetlen stabil, természetes izotópja gyors neutronok hatására a $^{93}\text{Nb}(\text{n}, \gamma)^{94}\text{Nb}$ reakcióegyenlet szerint, termikus neutronok hatására pedig a $^{93}\text{Nb}(\text{n}, \gamma)^{94}\text{Nb}$ reakcióegyenlet szerint radioaktív nióbbiummá alakul át. A $^{93\text{m}}\text{Nb}$ izotóp meghatározása nemcsak a radioaktív hulladékokban fontos, hanem a reaktortartály élettartamának monitorozásában is. A tartályt érő gyors neutron fluxust a reaktorban elhelyezett Nb próbatestekben képződő $^{93\text{m}}\text{Nb}$ mérésével határozzák meg. A ^{125}Sb fontos hasadási termék. A stabil Fe-ből a $^{54}\text{Fe}(\text{n}, \gamma)^{55}\text{Fe}$, a stabil Ni-ből pedig a $^{58}\text{Ni}(\text{n}, \gamma)^{59}\text{Ni}$ és a $^{62}\text{Ni}(\text{n}, \gamma)^{63}\text{Ni}$ magreakciókban képződik a ^{55}Fe , a ^{59}Ni illetve a ^{63}Ni . Az utóbbi három radioizotóp a radioaktív hulladékok aktivitásának fő összetevői közé tartozik, melyeknek azonban viszonylag kevés figyelmet szentelnek, mivel röntgen- illetve lágy β -sugárzásukat nem szokták mérni.

6.1. Összetett eljárás ^{129}I és a ^{99}Tc meghatározására

A I és a Tc illékonysága miatt a minták feltárása az eljárás egyik kritikus lépése. Roncsoláshoz relatíve alacsony hőmérsékleten hamvasztják a mintát vagy épp az illékonyság növelésével desztillációs, szublimációs eljárásban nyerik ki a jódot és a Tc-ot, melyet utána csapdában fognak fel. A Tc elválasztására az irodalomban leírtak oldószeres extrakciót TBP-tal, ciklo-hexanonnal, etil-metil-ketonnal, extrakciós kromatográfiát TEVA gyantával, anioncserés kromatográfiát és csapadékos leválasztást. A ^{99}Tc mérésére folyadékszintillációs

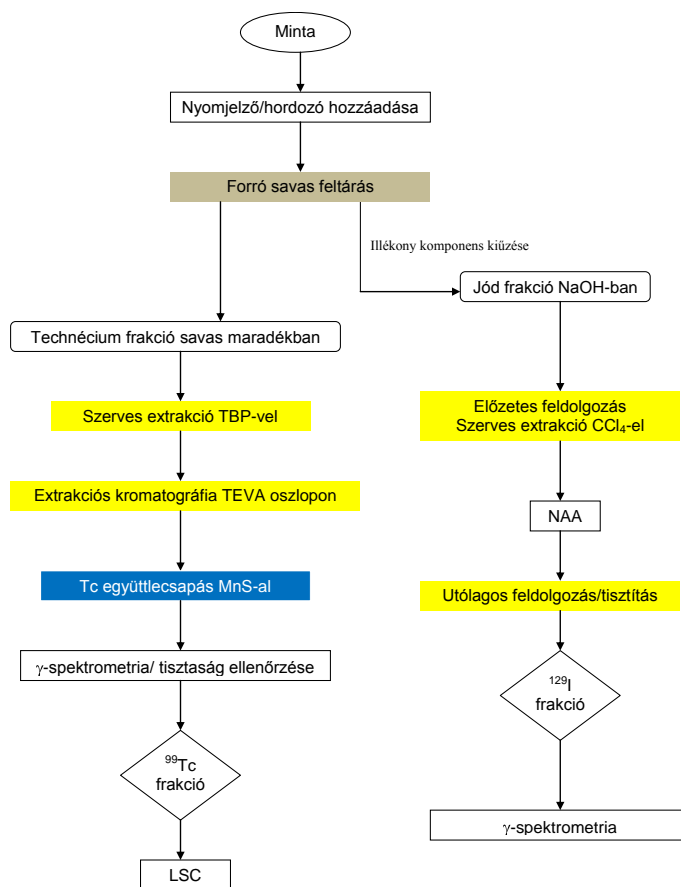
technikát (LSC) és neutronaktivációs analízist (NAA), az utóbbi években ICP-MS módszert használnak.

A jód elválasztására legelterjedtebben az elemi jód extrakcióját használják CCl_4 -dal vagy HCCl_3 -mal, és gyakran választják le a jódot oldhatatlan jodidként. A ^{129}I detektálására alkalmas a neutronaktiváció (NAA), az ICP-MS, meghatározható a ^{129}Xe leányelem tömegspektrometriás detektálásával is néhány hónapos hűtés után. A direkt gamma-spektrometriás vagy folyadékszintillációs mérésnek lényegesen nagyobb a detektálási határa.^{1,5} Az AMS technika elterjedése mind a ^{129}I , mind a ^{99}Tc mérésére új fantasztikus lehetőséget kínál.

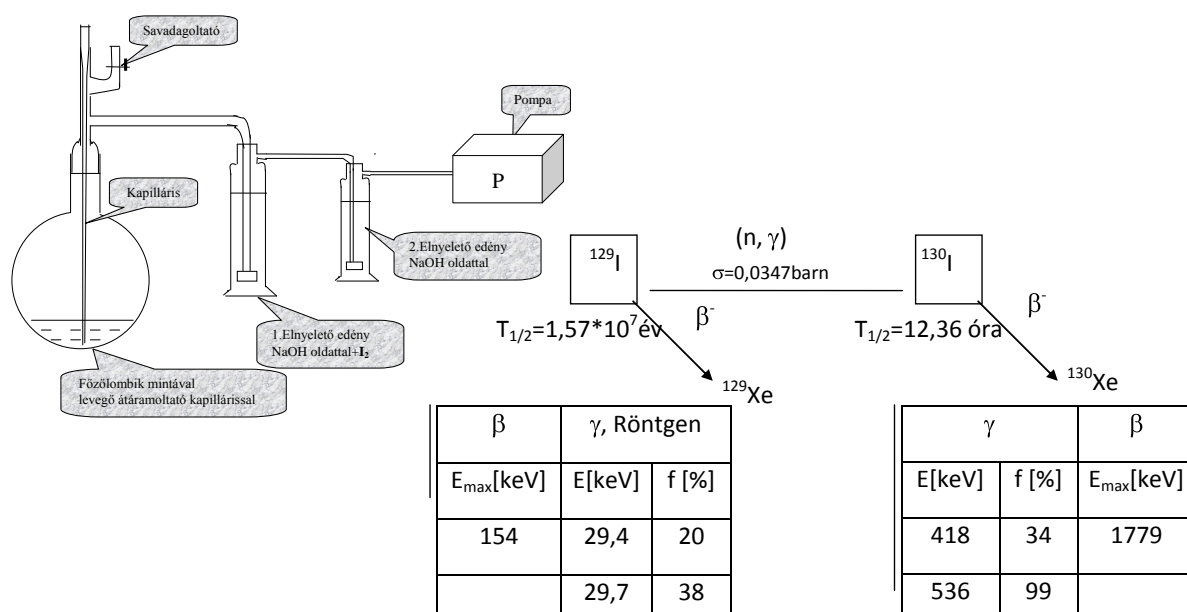
Olyan módszer kidolgozását **tűztük ki célul**, amelyben közös feltérési lépés után a jód és a Tc megfelelő tisztítása után nagy érzékenységgel határozható meg mindkét izotóp. Az akkoriban (2000. körül) rendelkezésünkre álló mérés technikák közül a ^{129}I detektálásához a NAA-t, a ^{99}Tc -éhez pedig az LSC-t választottuk.

A ^{129}I és a ^{99}Tc együttes meghatározására kidolgozott eljárásban (6.1. ábrán) kénsavas oldatban 65% HNO_3 adagolásával tárjuk föl a mintát és a roncsolás közben kidesztilláljuk az illékony elemi jódot (I_2), majd lúgos elnyeletőben fogjuk föl. Közben a Tc TcO_4^- -ionként oldatban marad. A feltéráshoz készített berendezés sematikus rajzát a 6.2. ábrán mutatom be.

6.1.ábra: A ^{129}I és a ^{99}Tc együttes meghatározására alkalmas eljárás folyamatábrája



6.2. ábra: A mintafeltáró berendezés sematikus rajza és a neutronaktiváció folyamata



A jód elválasztás menete: A lúgos elnyelő oldatban NaNO_2 és 65% HNO_3 adagolása mellett felszabaduló elemi jódot CCl_4 -dal extraháltuk, majd hidrazinnal redukálva visszaextraháltuk a vizes fázisba és LiOH adagolása mellett bepároltuk. A keletkező LiI -ot kvarcammullába zárva sugaraztuk be a KFKI reaktorában (besugárzási idő 8 óra, hűtési idő 1 nap, $\phi_{\text{th}} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). A kvarcammullák bontásához speciális törőszerszámot terveztünk, hogy az ampulla törése folyadék alatt történjen az illékony jód megszökésének megakadályozására. A vizes oldatban elnyelt LiI -ből 65% HNO_3 adagolásával a I^- -ot ismét I_2 -dá oxidáltuk és CCl_4 -dal extraháltuk, majd γ -spektrométerrel határoztuk meg a ^{129}I -ből képződött ^{130}I aktivitását, valamint a stabil jód hordozóból $^{127}\text{I}(n, 2n)^{126}\text{I}$ reakcióban keletkező ^{126}I aktivitását. Az utóbbi reakció alapján kaptuk meg a teljes eljárás kémiai kitermelését, amivel az eredményeket korrigáltuk. A mért ^{130}I aktivitásból a mintával együtt besugárzott standard ^{129}I oldat mérésével, relatív módszerrel határoztuk meg az ismeretlen minta ^{129}I tartalmát.

A technécium elválasztás menete: A tömény H_2SO_4 oldatot 3M-ra hígítottuk, kénsavval telített TBP-tal extraháltuk, majd a Tc-ot 2M NaOH oldattal visszaextraháltuk. Semlegesítés után az oldatot TEVA gyantaoszlopra vittük fel, melyről mosás után a Tc-ot 8M HNO_3 -val eluáltuk. A savas oldatot felhígítottuk (pH 4-5), majd MnCl_2 és $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ adagolásával MnS/TcS csapadékot választottunk le. A csapadékot γ -spektrométerrel mértük, ellenőriztük a minta tisztaságát, majd LS koktéllal elegyítettük és LSC berendezésben mértük (5.1. ábra). A teljes feldolgozás részletes leírása megtalálható az ¹ publikációban.

Modellkísérletek sorozatával és nyomjelzett valódi mintákkal határoztuk meg a módszer kémiai kitermeléseit, mely 50 % körülinek adódott mindkét radioizotóp esetében. A jód elemzésnél a besugárzás után a minta bontásakor léptek fel kezdetben nagy veszteségek, amelyet a törőszerszám elkészítésével és használatával sikerült csökkenteni. A Tc elválasztás egyes lépéseinek a kitermelése 76%-97% között változott, de az öt lépésből (roncsolás 95%, TBP extrakció 76%, visszaextrahálás 97%, TEVA tisztítás 94%, MnS forrás készítés 78%)

így is csak 50% eredő kitermelés adódott. A detektálási határ ^{129}I -re 1-100 mL(g) minta feldolgozásakor 2-100 mBq/L (kg), ami megfelelő radioaktív hulladékok elemzésére, de nem alkalmas környezeti minták meghatározására. A ^{99}Tc esetében a detektálási határ nem jobb mint 50-100 Bq/L (kg), ami elsősorban az LSC technika kis érzékenységének a következménye. Mivel az LSC mérés (és általában a β -spektrometria) nem szelektív, így csak nagyon nagy dekontaminációs tényezők ($>10^4$) mellett lehet az érzékenységet növelni, aktív hulladékminták feldolgozásakor 1-1 Bq maradék szennyezés könnyen megghiúsítja a mBq ^{99}Tc aktivitás mérését.

Paksi atomerőműből származó bepárlási maradékokban 10-100 mBq/kg ^{129}I , ioncserélő gyantákban 10-20 Bq/kg ^{129}I és 10 kBq/kg ^{99}Tc aktivitáskoncentrációkat mértünk.

A teljes kémiai feldolgozás időigénye kb. 2 nap.

A kidolgozott módszer összemérésére megfelelő referenciaanyag (radioaktív hulladék) hiányában csak korlátozottan volt módunk. Nagy aktivitású bepárlási maradékokban és ioncserélő gyantákban a debreceni ATOMKI Hertelendi Ede vezette kutatócsoportjával szerveztünk összemérést, mely kielégítő egyezést adott.

Az új korszerű méréstechnikák (ICP-MS, AMS) nagy lehetőséget kínálnak arra, hogy a kidolgozott radiokémiai módszert kis ^{129}I és ^{99}Tc tartalmú minták, pl. környezeti minták mérésére kipróbáljuk/bevessük.

A bemutatott kutatás egy részéből készül Kabai Éva PhD disszertációja.

Tézispont:

Összetett analitikai eljárást dolgoztunk ki ^{129}I és ^{99}Tc meghatározására, amelynek segítségével a ^{129}I és a ^{99}Tc izotópot szimultán tudjuk meghatározni ugyanabból az aliquot mintából. Az eljárás kombinálja a jó meghatározásokra jól ismert forró savas feltárást és desztillációt, valamint CCl_4 -os extrakciót a technécium elválasztásra alkalmas TBP-os extrakcióval és TEVA gyantával végzett extrakciós kromatográfiával. A ^{129}I -et NAA-val, a ^{99}Tc -et LSC-vel határozzuk meg. Bebizonyosodott, hogy az összetett módszer alkalmazható radioaktív hulladékok elemzésére.

6.2. Összetett eljárás ^{94}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$ és ^{125}Sb meghatározására

Az irodalomból ismert Nb-elválasztási eljárásokban oxidcsapadék-leválasztást, TBP-s extrakciót, anioncserés kromatográfiát vagy anioncsere típusú extrakciós kromatográfiát alkalmaznak.

Espartero (1998)⁶ a Nb-ot Nb_2O_5 csapadékként választotta le és határozta meg a Nb izotópopokat radioaktív hulladékokban. A Nb extrahálható tömény H_2SO_4 -ból, HF és H_2SO_4

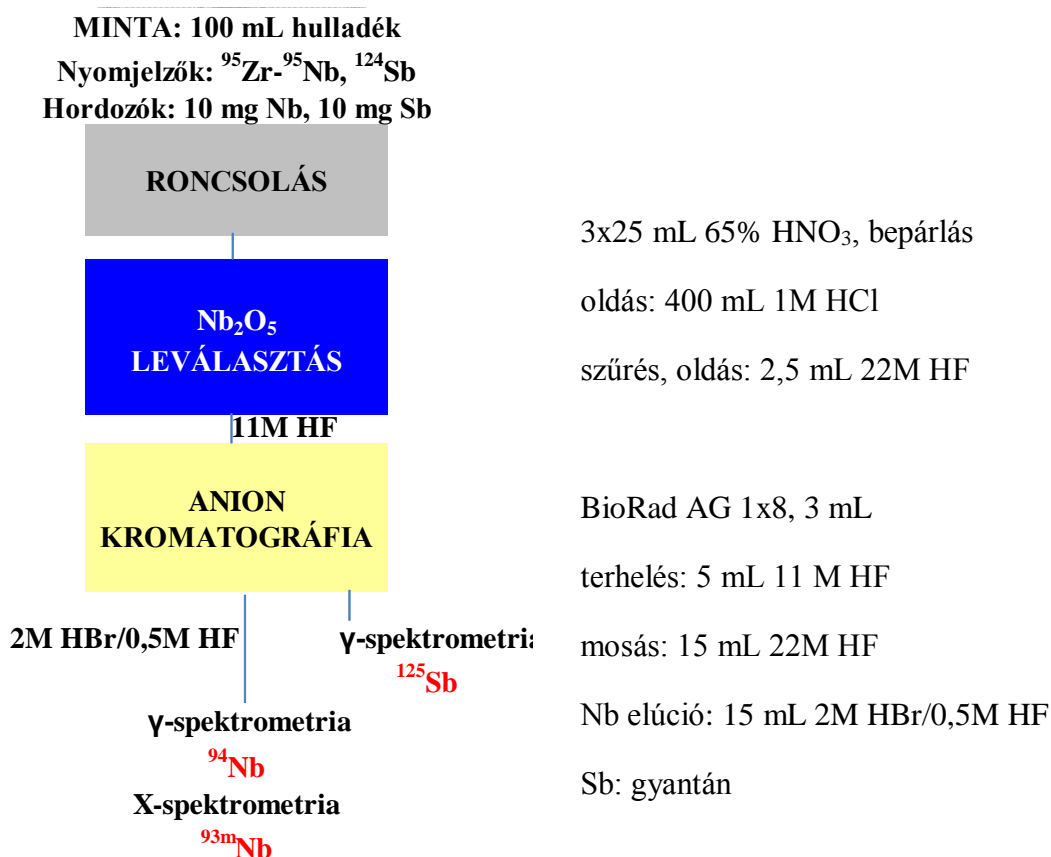
elegyből vagy 8M HCl-ből TBP-tal. Az anioncserélő gyantákon a Nb megköthető 6M vagy töményebb HF-ből, 9M HBr-ből, 6M vagy töményebb HCl-ből. Az anioncserélő oszlopról a Nb eluálható híg HF-val, HBr-dal vagy bármilyen töménységű HNO₃-val (Lederer, 1992)^{7,8}. Bombard (2005)⁹ a Nb-ot TEVA EK gyantán választotta el 9M HCl-ből.

A γ -sugárzó ¹²⁵Sb kémiai feldolgozását alapvetően az indokolja, hogy koncentrációval a meghatározás érzékenysége növelhető, mindazonáltal az Sb radiokémiai elválasztásával kevesen foglalkoztak. Az Sb(V) fluorid ionokkal stabil aniont képez, amely anioncserélő gyantán HF közegből irodalmi adatok szerint jól kötődik, ugyanakkor a Sb(III) nem kötődik meg⁸.

Olyan módszer kidolgozását **tűztük ki célul**, amelyben közös feltárási lépés után a Nb és az Sb megfelelő tisztítása után nagy érzékenységgel határozható meg mindhárom izotóp.

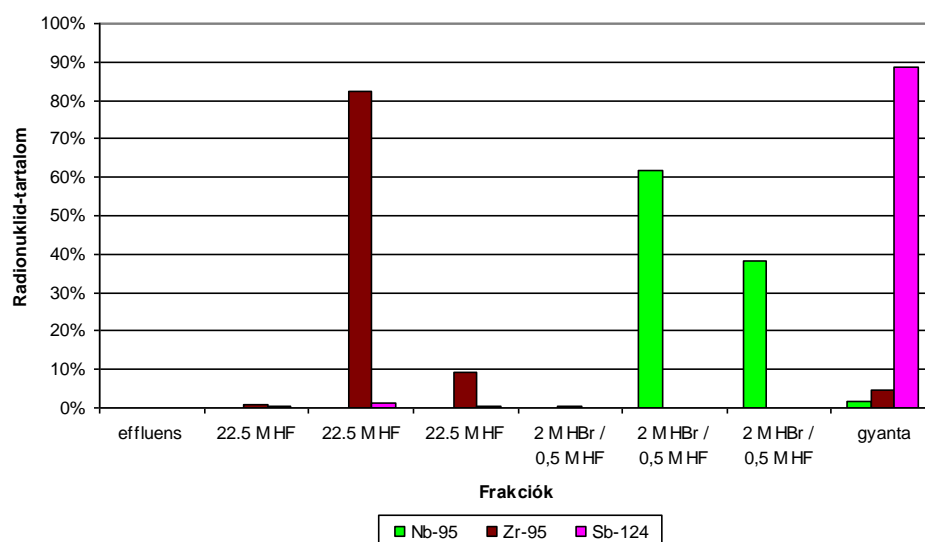
A megfelelő dekontaminációs tényezők elérése érdekében kétlépéses elválasztást terveztünk, mely oxid csapadék leválasztásából és anioncserés kromatográfiából áll. A tisztított Nb frakcióból oxid csapadék leválasztásával készítünk forrást, az Sb-t a gyantafázisban közvetlenül mérjük. A ⁹⁴Nb-t és a ¹²⁵Sb-t γ -spektrometriával, a ^{93m}Nb-et röntgenspektrometriával határoztuk meg. A kémiai kitermelést a nyomjelző izotópok γ -spektrometriás méréséből számoljuk (6.3. ábra).

6.3. ábra: A Nb és az Sb izotópok együttes meghatározására alkalmas eljárás folyamatábrája



A kémiai elválasztás optimalizálása: Az elválasztás két lépését külön-külön optimalizáltuk modelloldatok és nyomjelzett valódi hulladék mintákkal elsősorban a Nb elválasztása szempontjából. Nyomjelzőként fém Zr és Sb_2O_3 besugárzásával előzetesen γ -sugárzó ^{95}Zr - ^{95}Nb illetve ^{124}Sb radioizotópokat állítottunk elő, melyek oldatát hozzáadtuk a mintához. A mintákat tömény HNO_3 -val többször szárazra pároltuk, így elroncsolódott a minták szerves komponense és Nb_2O_5 (Sb_2O_3) csapadék képződött, melynek leválasztásánál kulcskérdés, hogy megfelelő mennyiségű Nb és Sb hordozó legyen a rendszerben, ezért legalább 10 mg hordozót kellett a mintához adni. A csapadékleválasztás lépését optimalizálva (hordozó és oldat mennyisége, keverés ideje, szűrés sebessége) valódi hulladékminták feldolgozásával átlagosan $(72 \pm 17)\%$ -os visszanyerést értünk el a Nb-ra. A mintákban előforduló γ -sugárzó radionuklidok segítségével meghatároztuk a dekontaminációs faktorokat Cs, Co és Zr esetében, melyek 60-400, 200-2000 illetve 3-30 közé estek. A dekontaminációs faktorok növelése érdekében a Nb és Sb további elválasztására anioncserés kromatográfiát alkalmaztunk, melynek lépéseit szintén modell, majd valódi oldatokkal optimalizáltuk Nb-ra és Sb-ra nézve. Megmutattuk, hogy a HNO_3 -as bepárlás a felelős az Sb oxidációjáért Sb(V) formába, így az anioncserélő gyantán az Sb a Nb-mal együtt képes megkötődni tömény folyssavas oldatokból valószínűleg SbF_7^{2-} illetve NbF_7^{2-} komplex anionokként. Az elúciós körülmények optimalizálásával (oldatok fajtájának, koncentrációjának és mennyiségének megválasztása adott gyantaoszlopon) kaptuk a 6.3. ábrán bemutatott protokollt. Az optimalizált Nb és Sb elválasztás kromatogramját a 6.4. ábrán mutatom be.

6.4. ábra: A Zr, Nb, Sb elválasztás kromatogramja modelloldattal BioRad Ag 1x8 oszlopon (115 mm hossz), frakciótérfogat 5 mL



A kromatográfiás elválasztásban átlagosan $(97 \pm 6)\%$ -os volt a Nb-visszanyerés. Az Sb a gyantán megkötve maradt.

A Nb frakcióból ismét Nb_2O_5 csapadékot választottunk le a röntgen-forrás készítéséhez. Ennek a lépésnek a visszanyerése átlagosan $(78 \pm 16)\%$ volt. A Nb forrást γ - és röntgen-spektrometriával, az Sb forrást γ -spektrometriával elemeztük.

A teljes módszert valódi hulladék minták vizsgálatával teszteltük. A teljes módszer átlagos Nb visszanyerése $(56 \pm 17)\%$ volt 17 minta vizsgálata során. A módszert jellemző dekontaminációs faktork Cs-ra 500 000-nek, a Co-ra pedig 150 000-nek adódtak, ami mutatja a módszer hatékonyságát. Az Sb kitermelést valódi minták esetében gyakran nyomjelző nélkül is meghatározhatjuk a hulladék mintákban jelenlévő ^{124}Sb mérésével, az eddigi tapasztalatok szerint a kitermelés a teljes eljárásra 50-60%-os.

A paksi atomerőműből származó folyékony radioaktív hulladékmintákban mért aktivitáskoncentrációk széles tartományban változtak, a ^{94}Nb esetében 0,5-200 Bq/L, a $^{93\text{m}}\text{Nb}$ esetében 50-150000 Bq/L, a ^{125}Sb esetében 50-50000 Bq/L értékeket mértünk.

A teljes kémiai feldolgozás időigénye kb. 2 nap.

A kidolgozott módszer összemérésére megfelelő referenciaanyag (radioaktív hulladék) hiányában csak korlátozottan volt módunk. Megfelelően nagy aktivitású radioaktív hulladékokban néha közvetlenül detektálható a γ -sugárzó ^{94}Nb és ^{125}Sb . Ilyenkor a kémiai módszerrel kapott eredmény összevethető a direkt mérés eredményével.

A módszert a paksi hulladékok elemzésében rendszeresen használjuk.

A bemutatott kutatás egy részéből készül Osváth Szabolcs PhD disszertációja.

Tézispont:

Összetett analitikai eljárást dolgoztunk ki ^{94}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$ és ^{125}Sb meghatározására, amelynek segítségével a Nb és Sb izotópokat szimultán tudjuk meghatározni ugyanabból a minta aliquotból. Az eljárás kombinálja a HNO_3 -as feltárást az oxid csapadékok leválasztásával és a fluorid komplexek elválasztásával anioncserés kromatográfiával. A ^{94}Nb -et és az ^{125}Sb -t valamint a kémiai kitermeléseket γ -spektrometriával, a $^{93\text{m}}\text{Nb}$ -ot röntgen-spektrometriával határozzuk meg. Bebizonyosodott, hogy az összetett módszer megfelelő kitermeléssel és szelektivitással alkalmazható radioaktív hulladékok elemzésére.

6.3. Összetett eljárás ^{55}Fe , ^{59}Ni és ^{63}Ni meghatározására

A ^{55}Fe elektron befogással bomlik ^{55}Mn izotóppá, mely röntgen-sugárzás (5.9 keV, 25%) és Auger elektron kibocsátással stabilizálódik. Ennek megfelelően röntgen-detektorral vagy LSC technikával detektálható, mindegyik esetben radiokémiai elválasztással kell nagy tisztaságú forrást készíteni. Mi Si(Li) detektorral mérjük a szilárd Fe forrásban a ^{55}Fe röntgen-sugárzását. Összehasonlításképp végeztünk LS méréseket is, amikor előzetesen redukáltuk a Fe^{3+} -at, hogy a szín-kioltást minimalizáljuk.

A ^{55}Fe meghatározásában a Fe elválasztására leggyakrabban extrakciós eljárásokat alkalmaznak. A FeCl_3 komplexe extrahálható di-i-propil-éterrel, a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ komplex

megköthető TRU EK gyantán (a CMPO molekulával képezve ionasszociációs komplexet). A Fe^{3+} ionok FeCl_4^- komplexként megkötődnek anioncserélő gyantán is. Előkoncentrálásra alkalmas a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ csapadék képzése, amelyen azonban számos nyomelem vagy radioizotóp adszorbeálódik. A Fe kationok tisztítására anionos komponensektől elterjedten alkalmazzák a kationcserélő gyantákat.⁵

A ^{63}Ni lágy β -sugárzás (67 keV max. β) emittálásával ^{63}Cu -má bomlik, a β -sugárzás detektálható gázionizációs detektorokkal vagy LS berendezéssel, mi az utóbbit választottuk a sugárzás spektrumának megjelenítése céljából. A ^{59}Ni elektronbefogással bomlik ^{59}Co izotóppá 6,9 keV (31%) röntgen-sugárzás valamint Auger elektronok kibocsátása mellett. Mi Si(Li) detektorral mérjük a szilárd Ni forrásban a ^{59}Ni röntgen-sugárzását. Meg kell jegyezni, hogy a ^{63}Ni LS spektrumában a ^{59}Ni járuléka a spektrum legelején jelentkezik, diszkriminálással levágható, de ezen kívül reaktorokból származó mintákban a ^{59}Ni aktivitása nagyságrendekkel kisebb a ^{63}Ni -énál.

A Ni^{2+} viselkedése sok szempontból hasonlít a Fe^{2+} ionéra. Így hasonló körülmények között pH 7-nél kezd hidroxid csapadékot képezni. A Ni szelektív reagense a Ni-di-metil-glioxim (DMG: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$), mellyel kelát komplexet illetve rosszul oldódó csapadékot képez. A DMG molekula felvihető inert hordozóra, melyen a Ni^{2+} szelektíven megköthető. Ez a leggyakrabban használt elválasztási eljárása. Ma már kereskedelmi forgalomban (TrisKem International Co.) is kapható a Ni gyanta, mely poli-metakrilát inert hordozóra felvitt DMG-t tartalmaz.

Hou és munkatársai kidolgoztak egy módszert Fe és Ni izotópok egymás melletti meghatározására.^{5,10} A feltárt mintákból vegyes hidroxid csapadékot választottak le NaOH-dal pH 9 mellett. Majd 9M HCl-ből anioncserélő gyantán megkötötték a FeCl_4^- komplexet. Az effluensből, melyhez ammónium-citrátot adtak (pH 9), a Ni-t Ni gyantán kötötték meg és 3M HNO_3 -val eluálták. Az anioncserélő gyantáról a Fe^{3+} ionokat 0,5M HCL-val eluálták. A ^{55}Fe és a ^{63}Ni izotópokat mérték LSC berendezéssel.

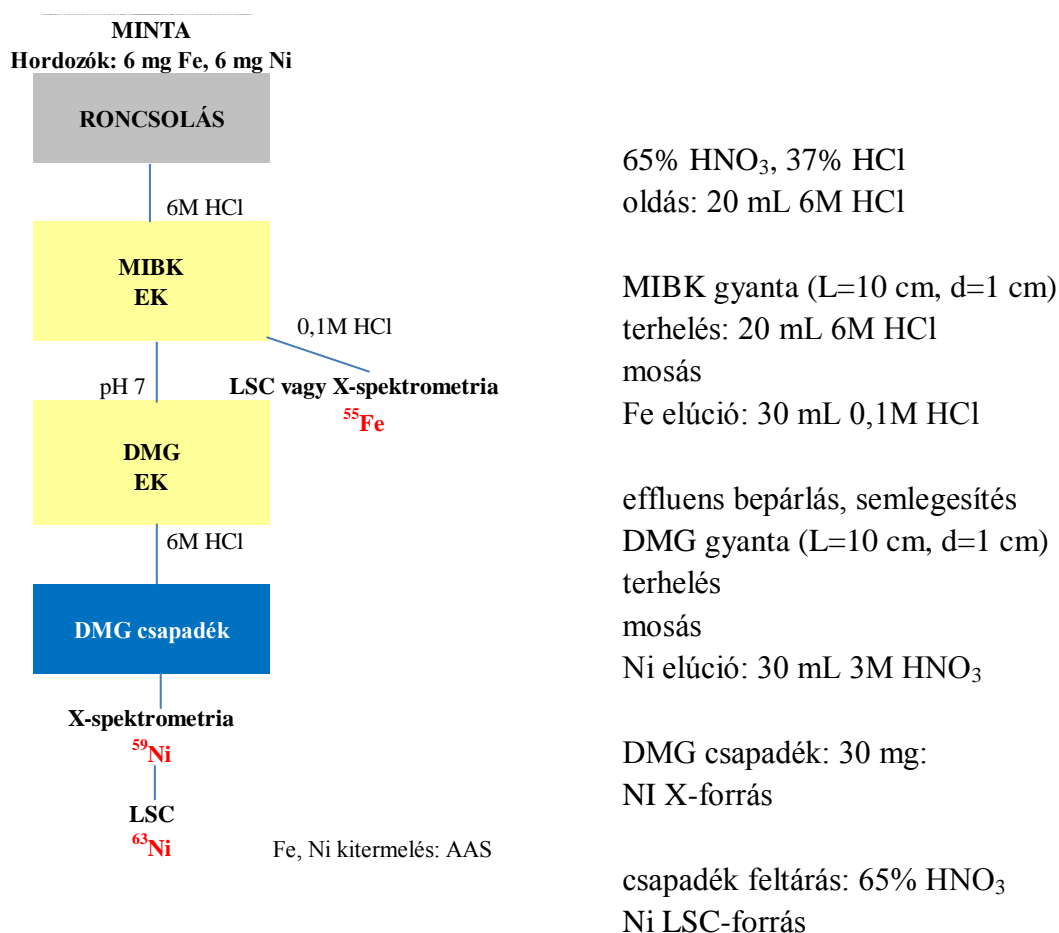
Olyan módszer kidolgozását tűztük ki célul, amelyben közös feltárási lépés után a Fe és a Ni izotópok viszonylag egyszerű radiokémiai feldolgozás után nagy érzékenységgel határozhatók meg radioaktív hulladékokban.

Az eljárás a közös hidroxid csapadék leválasztásán, majd a Fe és a Ni egy-egy szelektív extrakciós kromatográfiás elválasztásán alapul, a Fe esetében ehhez metil-i-butyl-ketonnal (MIBK), a Ni esetében pedig di-metil-glioximmal (DMG) vontunk be inert hordozót, majd a kromatográfiás elválasztás után szilárd forrásokat készítettünk, melyeket röntgenspektrometriával elemeztünk, végül a Ni-forrást feloldva LSC technikával mértük a ^{63}Ni -at. A kémiai kitermeléseket a Fe és a Ni atomabszorpciós mérésével határoztuk meg (lásd az elválasztás folyamatát a 6.5. ábrán).

A radioaktív hulladékokból általában 10 mL feldolgozása is elegendő a ^{55}Fe és a ^{63}Ni kimutatásához, ezért előkoncentrálásra például hidroxid csapadék leválasztásával nincs szükség, de adott esetben NaOH-dal lecsapható a vegyes $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ csapadék. A MIBK és a DMG gyantákat laboratóriumunkban állítjuk elő Amberlite XAD inert polimer

felhasználásával. A minták Fe és Ni tartalmát, valamint a Fe és Ni frakciókban a Fe ill. Ni mennyiségét atomabszorpciós spektrofotometriával (AAS) határozzuk meg. A kromatográfiás elválasztás optimalizált lépéseit a 6.5. ábrán foglaltam össze. A röntgen-spektrometriás mérés előnye, hogy a mért izotóp az energia-spektrum alapján azonosítható, hátránya viszont a lényegesen kisebb érzékenység mint az LSC mérésé. Az LSC mérés hátránya, hogy előtte a mintákat tovább kell kezelni, hogy a Fe^{3+} illetve a Ni-DMG színes komplexét eltüntessük és ezáltal csökkentsük a quench (szín-kioltás) hatást. Ez a Fe vegyület nitráttá alakításával és redukálásával ill. a DMG komplex roncsolásával oldható meg. Mindazonáltal az LSC mérési hatásfokát a quech-paraméter függvényében határozzuk meg és ez alapján számoljuk a kémiai kitermeléssel korrigált aktivitáskoncentrációkat.

6.5. ábra: A ^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{63}Ni meghatározás folyamatábrája



Az optimalizált eljárást valódi radioaktív hulladékok elemzésével teszteltük. A Fe és a Ni kémiai kitermelése a teljes folyamatban 60-90% illetve 50-90% volt (mintaszám 8).

A források tisztaságát γ -spektrometriával illetve a röntgen- és az LSC-spektrum alakjának vizsgálatával ellenőrizzük. A leggyakoribb szennyező a ^{60}Co és a $^{110\text{m}}\text{Ag}$.

A 2013-ban vizsgált paksi folyékony radioaktív hulladékokban a ^{55}Fe , a ^{63}Ni , a ^{59}Ni aktivitáskoncentrációja az alábbi tartományokban változott: 1000 és 250000 Bq/L, 10000 és 45000 Bq/L illetve ≤ 200 és ≤ 1600 Bq/L. A mintákban a ^{63}Ni aktivitása gyakran meghaladja a hulladéktárolás szempontjából meghatározó aktivitású kulcs nuklidnak, a ^{60}Co -nak az aktivitását. A 2013-ban vizsgált mintákban a $^{60}\text{Co}/^{63}\text{Ni}$ aktivitás-arány 0,1 és 10 között változott.

A Fe és Ni izotópok meghatározására kidolgozott módszer még fejlesztés alatt áll, további fontos paramétereit (lehetséges kémiai és spektrális interferenciák, minta mennyiség növelése, különböző minta mátrixok vizsgálata) vizsgáljuk, eddig nem állt módunkban a módszert összemérés keretében validálni, ezért ezzel kapcsolatos tézispontot nem kívánok megfogalmazni. A módszer érzékenysége a ^{59}Ni esetében jelentősen növelhető lenne AMS detektálás használatával, ez a további fejlesztések feladata.

Irodalomjegyzés a 6. fejezethez

1. E. Kabai, N. Vajda, P. Gaca: Simultaneous determination of radioactive halogen isotopes and Tc-99, 14th Radiochemical Conference, 14-19 April 2002, Mariánské Lázně, Czech Republic, Czechoslovak Journal of Physics, 53 pp. A181-A188 (2003)
2. Sz. Osváth, N. Vajda, Zs. Molnár: Determination of long-lived Nb isotopes in nuclear power plant wastes, Applied Radiation and Isotopes, 66 pp. 24–27 2008.
3. Tar D., Molnár Zs., Vajda N.: Atomerőművi primerköri korróziós részecskék elemzése, III. Nukleáris Technikai Szimpózium 2004, Budapest, 2004. december 3-4.
4. N. Vajda, Zs. Molnár, T. Pintér, A. Pintérné Csordás Tóth, Zs. Stefánka, P. Kádár, K. Varga: Analysis of radioactive particles of NPP origin, NATO Advanced Research Workshop, Jalta, 2007. május 6-13
5. J. Lehto, X. Hou: Chemistry and Analysis of Radionuclides, Wiley-VCh, Weinheim, 2011.
6. A. G. Espartero, J. A. Suárez and M. Rodríguez (1998): Determination of ^{93m}Nb and ⁹⁴Nb in medium and Low Level Radioactive Wastes. Appl. Radiat. Isot. 49 (9-11), 1277-1282
7. F. Hegedus (1985): Fast Neutron Dosimetry by Means of the Scraping Sampling Method. In: J. P. Genthon and H. Röttger (eds.): Proc. Reactor Dosimetry, Geesthacht, Germany, 381-390
8. M. Lederer (1992): The Periodic Table for Chromatographers. John Wiley & Sons Ltd., Chichester
9. Bombard, A.: Dosage de radionucléides à vie longue, ⁹³Zr, ⁹³Mo et ⁹⁴Nb, dans des échantillons issus de l'industrie nucléaire. Thesis, Nantes Univ., France (2005)
10. Hou, X. L., Ostergaard, I. F., Nielsen, S. P.: Radiochemical Determination of ⁶³Ni and ⁵⁵Fe in Nuclear Waste Samples, Anal. Chim. Acta, 535, 297, 2005.

7. Összefoglalás

Az elmúlt több mint 30 évben radioanalitikai módszerek fejlesztésével foglalkoztam hosszú felezési idejű nehezen mérhető radioizotópok meghatározása érdekében. Ezek az izotópok nem vagy csak kis gyakorisággal bocsátanak ki könnyen detektálható γ -sugárzást, gyakran tiszta α - vagy β -bomlók illetve bomlásukat csak lágy γ -sugárzás kíséri. Meghatározásukhoz kémiai elválasztásra, valamint nukleáris és/vagy tömegspektrometriás méréstechnikákra van szükség. Az általam vizsgált radioizotópok közé a ^{90}Sr , ^{89}Sr , ^{210}Pb , ^{210}Po , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Pu , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{237}Np , ^{93}Zr , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm , ^{129}I , ^{99}Tc , ^{94}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{125}Sb , ^{135}Cs , ^{55}Fe , ^{59}Ni és ^{63}Ni izotópok tartoznak. Ezek az izotópok részben hasadási, részben aktiválási illetve transzmutálási termékek, melyek egyaránt keletkeznek az atomreaktorokban és többségük képződik az atombombák robbantásakor. Meghatározásuk fontos az atomerőművek üzemeltetésében, a radioaktív hulladékok kezelésében, tárolásában, nukleáris létesítmények (reaktorok, reprocesszáló üzemek, kutató intézetek) környezetellenőrzésében, a sugárvédelmi és biztosítékú célú környezetanalitikában.

Munkám célja megbízható és korszerű analitikai módszerek kidolgozása a felsorolt nehezen mérhető radioizotópok meghatározására nukleáris és környezeti mintákban. A radiokémiai eljárások kidolgozásánál elsősorban az izotópok egyértelmű azonosítása, pontos és precíz meghatározása volt a fő szempont, ezért

- minden mintában önállóan határozzuk meg a kémiai kitermelést nyomjelzők és/vagy hordozók segítségével, és arra törekszünk, hogy a kitermelés összetett módszerek esetében se legyen kisebb 50%-nál,
- a módszereket standard referenciaanyagok elemzésével, nemzetközi összemérésekben való részvétellel és független analitikai módszerek alkalmazásával validáljuk,
- a megkívánt érzékenységet a mintamennyiség és a detektálási technika célszerű megválasztásával biztosítjuk,

és ezen túl törekedtünk arra, hogy a módszerek

- legyenek egyszerűbbek a hagyományos eljárásoknál,
- viszonylag rövid idő alatt végrehajthatóak legyenek, különösen azokban az esetekben, ha a módszert vészhelyzetben kívánjuk alkalmazni,
- kevés anyagot (reagenst) használjanak, kevés hulladék keletkezzen,
- összetett eljárások révén több izotóp, izotópcsoport egyidejűleg legyen elemezhető,
- a módszerek különböző minta típusokra, elsősorban radioaktív hulladékokra, reaktor hűtővízre, környezeti mintákra (talaj, üledék, növények) is alkalmazhatóak legyenek.

A módszerek radiokémiai feldolgozásból és ehhez illesztett megfelelően érzékeny méréstechnikából állnak. A mintákhoz a feldolgozás megkezdése előtt nyomjelző izotópo(ka)t és/vagy hordozó(ka)t adunk ismert mennyiségben. A mintákat feltárjuk a szerves komponensek eloncsolása és eltávolítása érdekében, hogy a meghatározandó elem ne képezzen szerves komplexeket, és a feltárási maradékot oldatba visszük. Az analito(ka)t gyakran valamilyen csoport-elválasztási eljárással, leggyakrabban csapadékos leválasztással

illetve együtt-leválasztással koncentráljuk. Ezt követi az analit (elem) szelektív kémiai elválasztása általában extrakciós kromatográfiával, de néhány esetben oldószeres extrakcióval vagy ioncserés kromatográfiával. Végül az elválasztott, esetleg tovább tisztított komponensből mérendő mintát készítünk, végül pedig a meghatározandó nuklido(ka)t és a kitermelés jelző izotópokat/hordozókat a kiválasztott mérés technikával, α -, β -, γ -, röntgen-spektrometriával, ICP-MS, NAA, atomabszorpciós, optikai emissziós spektrofotometriával vagy a mérés technikák kombinálásával megmérjük. A kémiai kitermeléssel korrigált eredményt és annak kombinált standard bizonytalanságát, valamint a detektálási határt mintánként számoljuk.

Radiokémiai módszereket dolgoztunk ki az alábbi radioizotópok, illetve izotópcsoportok meghatározására:

- Radiostroncium meghatározása Sr gyantával EK elválasztással, folyadékszintillációs mérés technikával. Meghatározott izotópok: ^{90}Sr , ^{89}Sr .
- ^{210}Pb és ^{210}Po meghatározása Sr gyantával EK elválasztással, az ^{210}Pb folyadékszintillációs, a ^{210}Po α -spektrometriás mérésével.
- ^{129}I meghatározása CCl_4 -os extrakciót követő neutronaktivációs analízissel a ^{130}I izotóp γ -spektrometriás detektálásával.
- ^{99}Tc meghatározása TBP-s extrakció és TEVA gyantával végzett EK tisztítás után folyadékszintillációs mérés technikával.
- Pu, Th, Np, Zr, U izotópok meghatározása UTEVA gyantán végzett EK elválasztással és a Pu, Th, U frakciókból készített források α -spektrometriás mérésével. A Np - Zr frakciót újabb tisztítás után ICP-MS módszerrel határozzuk meg. Mért izotópok: $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{237}Np , ^{93}Zr . Folyadékszintillációs módszerrel mérhető a Pu forrásban a ^{241}Pu .
- Am és Cm izotópok meghatározása TRU gyantán végzett EK elválasztással, opcionálisan TEVA gyantán végzett tisztítással és az α -forrás α -spektrometriás mérésével. Mért izotópok: ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm .
- Gyors kombinált módszer Am-Cm, Pu, Th, Np, U izotópok meghatározására kis mintamennyiségekből (pl. < 1 g talaj) TRU gyantán végzett EK elválasztással és a frakciókból készített források α -spektrometriás mérésével. Mért izotópok: ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{237}Np , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U . A Np, U, Pu izotópok meghatározásának érzékenysége és pontossága ICP-MS mérés technika alkalmazásával növelhető.
- Nb és Sb izotópok meghatározása anioncserélő gyantán végzett kromatográfiás elválasztással. A ^{94}Nb és az ^{125}Sb izotópokat γ -spektrometriával, a $^{93\text{m}}\text{Nb}$ izotópot röntgen-spektrometriával detektáljuk.
- ^{135}Cs meghatározása ammónium-molibdofoszfáttal és kationcserés kromatográfiával végzett elválasztás után neutronaktivációs analízissel és ICP-MS módszerrel.
- ^{55}Fe meghatározása metil-i-butil-ke-tonnal végzett EK elválasztás után folyadékszintillációs mérés technikával, és Ni izotópok elválasztása DMG gyantával végzett EK-val. A ^{59}Ni mérése röntgen-spektrometriával, majd a ^{63}Ni mérése folyadékszintillációs mérés technikával.

Tézispontok:

- Elsőként dolgoztunk ki egy olyan radiokémiai módszert a radiostroncium izotópok meghatározásához talajmintákra, mely oxalát csapadékos előkoncentrációból, a Sr-nak Sr gyantán való szelektív elválasztásából és a Sr forrás folyadékszintillációs β -spektrometriájából áll. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit, teljesítményjellemzőit, kidolgoztuk az aktivitások, a bizonytalanságok és a detektálási határok számolásának algoritmusát, a módszert teszteltük és validáltuk, valamint alkalmaztuk különböző környezeti és nukleáris mintákra. A módszer lényegesen egyszerűbb és gyorsabb mint a hagyományos csapadékos elválasztások sorozatán alapuló módszer, ugyanakkor pontos és érzékeny. Az 1992-ben publikált eljárásunk „ ^{90}Sr meghatározására talajmintákban” az ISO 18589-2:2009 sz. szabványban hivatkozott eljárás, a 2013-ban publikált módszer „a ^{90}Sr és ^{89}Sr gyors meghatározásáról tejből” pedig a NAÜ által ajánlott eljárás.
- Elsőként dolgoztunk ki egy olyan kombinált extrakciós kromatográfián alapuló radiokémiai módszert a ^{210}Pb és ^{210}Po izotópok meghatározásához, melyben az Pb és Po ionokat Sr gyantán szelektíven megkötjük, majd előbb a Po-t, utána az Pb-et eluáljuk, a ^{210}Pb -et folyadékszintillációs β -spektrometriával, a ^{210}Po -et α -spektrometriával határozzuk meg. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit és teljesítményjellemzőit (kitermelés, mérési bizonytalanság, detektálási határ). A módszert teszteltük és a NAÜ Seibersdorfi Laboratóriumában utólag nemzetközi összemérésben eredményesen validálták mind vízminták, mind foszforgipsz minták elemzésére. A módszert eredményesen alkalmaztuk különböző környezeti minták vizsgálatára. A módszer lényegesen egyszerűbb és gyorsabb, mint a hagyományos eljárások, ugyanakkor pontos és érzékeny. Az 1997-ben publikált eljárásunk ^{210}Pb és ^{210}Po meghatározására a NAÜ által ajánlott eljárás lett víz és foszforgipsz mintákra.
- Vizsgáltuk az aktinidák viselkedését különböző oxidációs állapotokban az UTEVA EK gyantán, és megállapítottuk, hogy a gyanta redukzív hatást fejt ki. Kidolgoztunk egy olyan kombinált elemzési eljárást, mellyel $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -os előkoncentrációt követően egyetlen UTEVA gyantával végzett extrakciós kromatográfiás elválasztással, majd α -spektrometriás méréssel határozzuk meg a ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th izotópok aktivitását különböző mintákból. A módszert az aktinidák oxidációs állapotának beállításával, az elválasztási eljárás kisebb átalakításával, valamint ICP-MS méréstechnika alkalmazásával a ^{237}Np és a ^{93}Zr meghatározására is kiterjesztettük. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit és teljesítményjellemzőit (kitermelés, mérési bizonytalanság, detektálási határ). A módszert teszteltük és validáltuk nukleáris és környezeti minták elemzésével. Bemutattuk, hogy a módszer lényegesen egyszerűbb, mint a hagyományos eljárások, ugyanakkor pontos és érzékeny. A módszert eredményesen alkalmaztuk a paksi atomerőmű hulladékainak minősítésében, környezetének ellenőrzésében, a bátaapáti hulladéktároló telephelyének előzetes környezetfelmérésében, a paksi atomerőmű fűtőelemeinek állapot-ellenőrzésében, az üzemzavar során oldódott urán és aktinidák mennyiségének meghatározásában.
- Kidolgoztunk egy olyan kombinált és gyors elemzési eljárást, mellyel LiBO_2 -os ömlesztés után CaF_2 -os előkoncentrációt követően egyetlen TRU gyantával végzett

extrakciós kromatográfiás elválasztással, majd α -spektrometriás méréssel határozzuk meg a ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th és ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm izotópok aktivitását különböző kis mennyiségű (tipikusan $\leq 1\text{g}$) szilárd mintákból. A módszert az aktinidák oxidációs állapotának beállításával a ^{237}Np meghatározására is kiterjesztettük, továbbá tisztító lépés beiktatása után alkalmassá tettük ICP-MS mérésre. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit és teljesítményjellemzőit (kitermelés, mérési bizonytalanság, detektálási határ). A módszert teszteltük és validáltuk nukleáris és környezeti minták elemzésére, eredményesen alkalmaztuk különböző környezeti, nukleáris (atomerőművi hulladékok) és biztosítéki célból vett dörzsminták vizsgálatára. A módszer pontos és lényegesen egyszerűbb és gyorsabb, mint a hagyományos eljárások, alkalmas baleseti helyzetben 24 órán belül a felsorolt aktinidák meghatározására. Az Am és Pu izotópok meghatározására alkalmas gyors módszer a NAÜ ajánlott eljárása.

- A ^{135}Cs izotóp meghatározására radioaktív hulladék és vízmintákban kidolgoztunk egy módszert, mely viszonylag egyszerű radiokémiai elválasztásból (koncentráció AMP-PAN gyantán és tisztítás kisméretű kationcserélő oszlopon) és ezt követő ICP-MS méréstechnikából áll. A módszer validálását - ^{135}Cs standard referenciaanyag hiányában - egy független méréstechnikával, a k_0 -NAA-val végeztük el. Részletes hibaszámítással vizsgáltuk meg a paraméterek hatását a mérési eredmény pontosságára és megállapítottuk, hogy az eredmények a módszereket jellemző 6-7 %-os kombinált standard bizonytalanságon belül jól egyeznek egymással.
- Összetett analitikai eljárást dolgoztunk ki ^{129}I és ^{99}Tc meghatározására, amelynek segítségével a ^{129}I és a ^{99}Tc izotópot szimultán tudjuk meghatározni ugyanabból az aliquot mintából. Az eljárás kombinálja a jó meghatározásokra jól ismert forró savas feltárást és desztillációt, valamint CCl_4 -os extrakciót a technécium elválasztására alkalmas TBP-os extrakcióval és TEVA gyantával végzett extrakciós kromatográfiával. A ^{129}I -et NAA-val, a ^{99}Tc -et LSC-vel határozzuk meg. Bebizonyosodott, hogy az összetett módszer alkalmazható radioaktív hulladékok elemzésére.
- Összetett analitikai eljárást dolgoztunk ki ^{94}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$ és ^{125}Sb meghatározására, amelynek segítségével a Nb és Sb izotópokat szimultán tudjuk meghatározni ugyanabból a minta aliquotból. Az eljárás kombinálja a HNO_3 -as feltárást az oxid csapadékok leválasztásával és a fluorid komplexek elválasztásával anioncserés kromatográfiával. A ^{94}Nb -et és az ^{125}Sb -t valamint a kémiai kitermeléseket γ -spektrometriával, a $^{93\text{m}}\text{Nb}$ -ot röntgen-spektrometriával határozzuk meg. Bebizonyosodott, hogy az összetett módszer megfelelő kitermeléssel és szelektivitással alkalmazható radioaktív hulladékok elemzésére.

A nehezen mérhető radioizotópok méréstechnikájának fejlesztését a jövőben folytatni kívánjuk. A ^{55}Fe , ^{59}Ni és ^{63}Ni izotópok meghatározására kidolgozott eljárást validálni fogjuk, a transzplutónium izotópok (Am, Cm) és a lantanidák elválasztására di-glikol-amid alapú gyantát (DGA) kívánunk használni.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm munkatársaimnak, kollégáimnak és diákjaimnak a sok-sok szakmai tanácsot, kitartó munkát, baráti támogatást, melyet a kutatások elvégzéséhez hosszú évtizedeken át nyújtottak. Nevük megtalálható közös publikációinkban.

Köszönöm tanárainak, hogy felkeltették érdeklődésemet a nukleáris kémia iránt és mindenekelőtt köszönöm Jerry LaRosanak, hogy felfedező útra indított az aktinidák lebilincselő birodalmában.

Köszönöm családomnak és barátaimnak, hogy ambíciómat ösztönözte és a rájuk nehezedő terheket türelemmel viselte.